



Serviço Público Federal
Ministério da Educação

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO
SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Érico Vinícius Rocha Sanches

**A PIRÓLISE COMO PROCEDIMENTO DE CONVERSÃO TÉRMICA
NA VALORIZAÇÃO ECONÔMICA DOS RESÍDUOS DA ERVA-MATE
(*ILEX PARAGUARIENSIS*) ORIUNDOS DA BEBIDA TERERÉ: ESTUDO
DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO E DAS
CARACTERÍSTICAS DO BIOCARVÃO**

CAMPO GRANDE/ MS

MARÇO/2021



Serviço Público Federal
Ministério da Educação

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO
SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Érico Vinícius Rocha Sanches

**A PIRÓLISE COMO PROCEDIMENTO DE CONVERSÃO TÉRMICA
NA VALORIZAÇÃO ECONÔMICA DOS RESÍDUOS DA ERVA-MATE
(*ILEX PARAGUARIENSIS*) ORIUNDOS DA BEBIDA TERERÉ: ESTUDO
DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO E DAS
CARACTERÍSTICAS DO BIOCARVÃO**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como pré-requisito para a obtenção do título de doutor em química.

Orientador: Prof. Dr. João Batista de Souza Gomes

CAMPO GRANDE/ MS

MARÇO/2021

*Dedico este trabalho aos meus pais, Eládio e Eva
Aos meus irmãos, Elivelton e Evelyn*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que embora não tiveram a oportunidade de continuar os estudos, sempre motivaram os filhos à estudar, não medindo esforços para a minha formação.

Ao meu orientador professor João Batista, por todo o ensinamento, tempo, paciência, dedicação e carinho destinado a mim. Sua forma de orientar e conduzir a pesquisa, sempre prezando pelo lado humano tornando o processo mais fácil. Terei muito de ti quando exercer a minha profissão.

Aos meus irmãos Evelyn e Elivelton, aos meus pais e ao meu namorado Luiz Henrique, que entenderam às vezes que precisei estar ausente para me dedicar a esse trabalho e continuaram a me dar apoio nos momentos que mais precisei.

Aos membros atuais e egressos do LP3, pelas contribuições de todo esse tempo juntos. Foram vários os momentos de aprendizado, risos, diversão e trabalho árduo. Existe um pouco de vocês aqui.

Aos amigos que a pesquisa me presenteou: Geovanna, Simone e Aline, amizade essa que ultrapassa o laboratório e que carrego para além dele. Vocês tiveram papel importante para essa pesquisa, desde uma ajuda com os experimentos, um ombro amigo ou os ouvidos para ouvir um desabafo.

Aos professores da pós-graduação que nesses anos todos contribuíram para a minha formação, foram disciplinas incríveis que somaram nesse processo.

À Joice, que gentilmente realizou as análises térmicas das amostras e pacientemente me explicou o processo, muitas vezes deixando de lado a sua própria pesquisa para me auxiliar.

Aos servidores técnicos da UFMS: Leopoldo, Ademar, Ianny, Emerson, Nico, Luiz Leonardo, Diego, Eiva, Luiz Felipe e Ângela, servidores públicos que não mediram esforços e deram o seu melhor para me atender quando precisei.

Aos professores da banca de qualificação, Jorge Raposo e Cláudio Teodoro, pelas discussões que contribuíram para a continuidade do trabalho.

À Universidade Federal de Mato Grosso do Sul pela estrutura e pelos recursos humanos e técnicos oferecidos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, pela bolsa de doutorado (demanda social).

Aos que defendem a educação pública, gratuita e de qualidade e lutam pela democratização do ensino.

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”*

Marie Curie

RESUMO

SANCHES, Érico Vinícius Rocha. **A pirólise como procedimento de conversão térmica na valorização econômica dos resíduos da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundos da bebida tereré: estudo da composição química do bio-óleo e das características do biocarvão.** 2021. 101 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Campo Grande, 2021.

O esgotamento das reservas de petróleo e as questões ambientais envolvidas na utilização de combustíveis fósseis têm gerado interesse na utilização de biomassa para a obtenção de combustíveis e produtos químicos renováveis com alto valor agregado. Atualmente o processo de valorização mais comum da biomassa consiste na sua conversão termoquímica, com destaque para o processo de pirólise. Apresenta-se aqui um estudo da conversão térmica de resíduos de erva-mate (REM) após consumo da bebida tereré, visando a produção e caracterização de bio-óleo e biocarvão. A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma planta nativa da América do Sul e se estende pelo Brasil, Argentina e Paraguai. Estima-se que no estado de Mato Grosso do Sul, o consumo médio anual per capita seja de 1,45 kg, o que demonstra uma expressiva produção de resíduo que pode ser utilizado como fonte de biomassa. Para o processo de pirólise utilizou-se um sistema constituído por um forno tipo mufla e vidrarias de borossilicato adaptadas. As análises das curvas TG/DTG, que indicaram a presença de macromoléculas características de biomassa lignocelulósica para o REM. Avaliou-se três diferentes temperaturas finais de pirólise (450, 550 e 650 °C). Obteve-se maior rendimento de produtos líquidos, [58,8% (m/m)] com tratamento térmico de 650 °C, indicando que o aumento na temperatura final de pirólise favorece a formação de produtos líquidos. Para o estudo da composição química do bio-óleo utilizou-se um cromatógrafo a gás hifenado a um espectrômetro de massas. Na condição de maior rendimento, 29 compostos foram identificados na fração aquosa e 84 compostos na fração orgânica. A maior classe química, em termos de porcentagem de área relativa, para ambas as frações foram os fenóis (50,16 % na fase aquosa e 27,17 % na fase orgânica). Além dos fenóis, outros grupos majoritários foram detectados na fase orgânica, como os ésteres e hidrocarbonetos aromáticos (7,00 % e 7,07 %), já na fase aquosa o segundo grupo majoritário foram os compostos nitrogenados (18,55 %). O siringol, 3-metoxi-catecol e o catecol foram as substâncias majoritárias nas frações aquosas. Na fração orgânica, as substâncias majoritárias são o m-cresol, o fenol e siringol, seguidos pelos hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Os resultados obtidos apontam que o REM é uma

biomassa promissora na produção de bio-óleo, agregando assim valor econômico a esse resíduo. Com relação ao biocarvão, as análises das curvas TG/DTG indicaram que o incremento da temperatura favoreceu produtos com alto teor de carbono fixo (82,84%) confirmados pelas análises de EDX, que apresentou valores próximos a 89,90 % para o biocarvão produzido a 650 °C. A razão atômica O/C para este biocarvão foi de 0,05 indicando a presença de estruturas aromáticas estáveis. As micrografias MEV das amostras indicaram a presença de uma superfície porosa, o que favorece o processo de adsorção. As análises de DRX foram características de material amorfo. Isotermas de adsorção utilizando o corante azul de metileno foram ajustadas aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Temkin, sendo que o modelo de Freundlich foi o que mais se ajustou aos biocarvões produzidos, sugerindo a adsorção em multicamadas. A capacidade máxima de adsorção ($38,551 \text{ mg g}^{-1}$) foi observada para o biocarvão produzido a temperatura de 650 °C, sugerindo o biocarvão produzido através dos REM como adequados na adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa.

Palavras-chave: erva-mate, biomassa, pirólise, bio-óleo, biocarvão.

ABSTRACT

SANCHES, Érico Vinícius Rocha. Pyrolysis as a thermal conversion procedure in the economic valorization of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residues from the tereré drink: study of the chemical composition of bio-oil and the characteristics of biochar.

The depletion of oil reserves and the environmental issues involved in the use of fossil fuels have generated interest in the use of biomass for the source of renewable sources and chemicals with high added value. Currently, the most common process of valorization of biomass consists of its thermochemical conversion, with emphasis on the pyrolysis process. A study on the thermal conversion of yerba mate residues (REM) resulting from the consumption of tereré drink, specific to the production and characterization of bio-oil and biochar, is presented here. Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) is a plant native to South America and extends to Brazil, Argentina and Paraguay. It is estimated that in the state of Mato Grosso do Sul, the average annual consumption per capita is 1.45 kg, which demonstrates an expressive production of waste that can be used as a source of biomass. For the pyrolysis process, a system consisting of a muffle oven and borosilicate glasstiles adapted. Analyzes of TG/DTG curves, which indicated the presence of macromolecules characteristic of lignocellulosic biomass for REM. Three different pyrolysis final temperatures (450, 550 and 650 ° C) were evaluated. Higher yield of liquid products was obtained, [58.8% (m / m)] with heat treatment of 650 ° C, indicating that the increase in the final temperature of pyrolysis favors the formation of liquid products. To study the chemical composition of bio-oil, a gas chromatograph hyphenated with a mass spectrometer. In the highest yield condition, 29 compounds were identified in the aqueous fraction and 84 compounds in the organic fraction. The highest chemical class, in terms of percentage of relative area, for both fractions was phenols (50.16% in the aqueous phase and 27.17% in the organic phase). In addition to phenols, other major groups were detected in the organic phase, such as esters and aromatic hydrocarbons (7.00% and 7.07%), while in the aqueous phase the second major group was nitrogen compounds (18.55%). Syringol, 3-methoxy-catechol and catechol were the major substances in aqueous fractions. In the organic fraction, the major substances are m-cresol, phenol and syringol, followed by saturated and aromatic hydrocarbons. The results obtained show that REM is a promising biomass in the production of bio-oil, thus adding economic value to this residue. With regard to biochar, the analyzes giving TG/DTG curves indicated that the increase in temperature favored products with a high fixed carbon content (82.84%) confirmed by the EDX analyzes, which presented

values close to 89.90% for the biochar produced at 650 ° C. The O / C atomic ratio for this biochar was 0.05 indicating the presence of stable aromatic structures. The SEM micrographs of the samples indicated the presence of a porous surface, which favors the adsorption process. XRD analyzes were characteristic of amorphous material. Adsorption isotherms using the methylene blue dye were adjusted to the mathematical models of Langmuir, Freundlich and Temkin, and the Freundlich model was the one that most adjusted to the biocarbons produced, suggesting the adsorption in multilayers. The maximum adsorption capacity (38.551 mg g^{-1}) was observed for biochar produced at a temperature of 650 ° C, suggesting the biochar produced through the REM as suitable for the adsorption of the methylene blue dye in aqueous solution.

Keywords: yerba mate, biomass, pyrolysis, bio-oil, biochar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da planta de erva-mate com detalhe para a folha, flor e fruto.....	24
Figura 2: Ilustração mostrando os índios guaranis processando a erva-mate. Após a sapecagem das folhas, iniciava-se o processo de secagem, utilizando um complexo sistema, denominado barbacué, formado por uma armação construída com ramos entremeados na forma de uma abóboda e por um túnel subterrâneo de vários metros onde se fazia o fogo.	26
Figura 3: Área de ocorrência natural da erva-mate	27
Figura 4: Abordagens termoquímicas para a conversão de biomassa em combustíveis renováveis, químicos e recursos energéticos.	31
Figura 5: a) Esquema montado para simular o preparo e o consumo da bebida tereré, visando a obtenção de REM como fonte de biomassa. b) detalhe para a biomassa obtida.	33
Figura 6: Sistema <i>homemade</i> desenvolvido para a pirólise dos REM, constituído por: 1- forno tipo mufla; 2- tampa de vidro esmerilhado; 3- balão de fundo redondo com duas saídas, destinado a armazenar a amostra; 4- tubo conector de 400 mm; 5- condensador Liebig reto 500 mm; 6- tubo adaptador com saída para tomada de vácuo; 7- balão de fundo chato de 500 mL, utilizado como frasco coletor.	35
Figura 7: Diagrama de blocos ilustrando o esquema de fracionamento dos produtos de pirólise.	36
Figura 8: Curvas TG/DTG: a) REM. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min ⁻¹ , vazão volumétrica (50% N ₂ + 50% ar sintético-oxidante) = 100 mL min ⁻¹ e b) REM. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min ⁻¹ , vazão volumétrica (N ₂ inerte) = 100 mL min ⁻¹	46
Figura 9: Curvas TG/DTG em diferentes atmosferas: a) REM. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min ⁻¹ , vazão volumétrica (50% N ₂ + 50% ar sintético-oxidante) = 100 mL min ⁻¹ e b) REM. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min ⁻¹ , vazão volumétrica (N ₂ inerte) = 100 mL min ⁻¹	48
Figura 10: Curvas TG/DTG: a) REM e b) REM (deconvolução da curva DTG). Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min ⁻¹ , vazão volumétrica (N ₂ - inerte) = 100 mL min ⁻¹	49

Figura 11: Bio-óleo obtido através da pirólise de REM. (A) Fase orgânica e fase aquosa separadas em um funil de separação; (B) fase orgânica isolada; (C) fase aquosa isolada.	51
Figura 12: Distribuição das frações orgânicas e aquosas no bio-óleo obtido através da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura.	52
Figura 13: Gráfico de dispersão - LTPRI da literatura <i>versus</i> LTPRI experimental com regressão linear simples das substâncias identificadas nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo obtido (99 pontos) a partir do REM.	53
Figura 14: Distribuição semiquantitativa das classes químicas de compostos em termos de porcentagem de área relativa dos picos cromatográficos, obtidos na análise CG-EM para as frações aquosas de bio-óleo, oriundas da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura.	54
Figura 15: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) da fração aquosa do bio-óleo obtido na condição de 450 °C. (1) álcool furfurílico; (2) 3-metilpiridina; (3) 2,4-dimetilpiridina; (5) furan,2,5-dimetil; (6) fenol; (7) 3-metoxipiridina; (8) cicloteno; (9) 3,5-dimetil-1,2-ciclopentanediona; (10) m-cresol; (13) o-cloroanilina; (14) maltol; (15) 2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona; (17) catecol; (18) hidroquinona; (21) 3-metoxicatecol; (23) 4-etil-2-metoxifenol; (24) resorcinol; (25) 4-metilcatecol; (26) lepidina; (27) siringol; (28) 3,4-dimetoxifenol; (29) 4-etilcatecol; (30) 3-hidroxibenzoato de metila; (31) 2,6-dimetoxi-4-metilfenol; (32) 5-terc-butilpirgalol; (33) 4-hidroxi-3-metoxifenilacetona; (34) ftalato de dietila; (36) zingerona; (37) acetoseringona; (38) cafeína; (39) teobromina.	56
Figura 16: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) da fração aquosa do bio-óleo obtido na condição de 550 °C. (1) álcool furfurílico; (2) 3-metilpiridina; (3) 2,4-dimetilpiridina; (4) 3-metil-2-ciclopentenona; (6) fenol; (7) 3-metoxipiridina; (8) cicloteno; (9) 3,5-dimetil-1,2-ciclopentanediona; (10) m-cresol; (11) 2-pirrolidinona; (12) guaiacol; (14) maltol; (15) 2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona; (16) 2,4-dimetilfenol; (17) catecol; (21) 3-metoxicatecol; (22) 4-etilguaiacol; (25) 4-Metilcatecol; (27) siringol; (28) 3,4-dimetoxifenol; (29) 4-etilcatecol; (30) 3-hidroxibenzoato de metila; (31) 2,6-dimetoxi-4-metilfenol; (32) 5-terc-butilpirgalol; (33) 4-hidroxi-3-metoxifenilacetona; (34) ftalato de dietila; (35) 4-alil-2,6-dimetoxifenol; (38) cafeína; (39) teobromina.	57
Figura 17: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) da fração aquosa do bio-óleo obtido na condição de 650 °C. (1) álcool furfurílico; (2) 3-metilpiridina; (3) 2,4-dimetilpiridina; (4) 3-metil-2-ciclopentenona; (6) fenol; (7) 3-metoxipiridina; (8) cicloteno; (9) 3,5-dimetil-1,2-	

ciclopentanediona; **(10)** m-cresol; **(11)** 2-pirrolidinona; **(14)** maltol; **(15)** 2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona; **(16)** 2,4-dimetilfenol; **(17)** catecol; **(19)** (1S, 3R, 6R, 7R, 9R) -2,5,8-trioxatriciclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan-9-ol; **(20)** 4-metoxifenol; **(21)** 3-metoxicatecol; **(22)** 4-etilguaiaicol; **(25)** 4-metilcatecol; **(27)** siringol; **(28)** 3,4-dimetoxifenol; **(29)** 4-etilcatecol; **(30)** 3-hidroxibenzoato de metila; **(31)** 2,6-dimetoxi-4-metilfenol; **(32)** 5-terc-butilpirgalol; **(33)** 4-hidroxi-3-metoxifenilacetona; **(34)** ftalato de dietila; **(38)** cafeína; **(39)** teobromina.58

Figura 18: Distribuição semiquantitativa das classes químicas de compostos em termos de porcentagem de área relativa dos picos cromatográficos, obtidos na análise CG-EM para as frações orgânicas de bio-óleo, oriundas da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura.63

Figura 19: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) da fração orgânica do bio-óleo obtidos na condição de 650 °C, 550 °C e 450 °C. Os picos identificados correspondem a compostos que apresentaram a porcentagem de área relativa maior ou igual a 1,0 % para as três amostras: **(18)** fenol; **(29)** m-cresol; **(30)** guaiacol; **(43)** 4-etilfenol; **(46)** creosol; **(52)** 4-etil-2-metoxifenol; **(58)** siringol; **(66)** 2,6-dimetoxi-4-metilfenol; **(67)** (E)-isoeugenol; **(70)** 5-terc-butilpirgalol; **(71)** 2,3,6-trimetilnaftaleno; **(82)** palmitato de metila e **(83)** ácido palmítico, **(107)** 3-hidroxi-7-isopropenil-1,4a-d imetil-2,3,4,4a, 5,6,7,8 -octa-hidro -2-naftalenil acetato.70

Figura 20: Gráfico de escores de PCA obtido a partir das porcentagens de áreas relativas dos picos cromatográficos dos compostos identificados nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo obtido através da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura (PC1 x PC2 x PC3, 83,7 %, 9,6 % e 4,8 % de variância explicada respectivamente).71

Figura 21: Gráfico de pesos (*loadings*) de PCA obtido a partir das porcentagens de áreas relativas dos picos cromatográficos dos compostos identificados nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo obtido através da pirólise de resíduos de erva-mate em diferentes condições de temperatura (PC1 x PC2, 83,7 % e 9,6 % de variância explicada respectivamente).73

Figura 22: Gráficos de (a) escores e de (b) pesos (*loadings*) de PCA obtidos a partir da soma das porcentagens de área relativa dos picos cromatográficos separados em classes químicas para as amostras de bio-óleo obtidos da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura (PC1 x PC2, 85,3% e 10,9% de variância explicada, respectivamente).74

Figura 23: Mapa de calor associado ao dendrograma PCA obtido através da soma das porcentagens de área relativa dos picos cromatográficos separados em classes químicas para as

amostras de bio-óleo obtidos da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura (PC1x PC2, 85,3% e 10,9% de variância explicada, respectivamente).....	76
Figura 24: Curvas TG/DTG para o biocarvão em base seca, a) B650, b) B550 e c) B450. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min ⁻¹ , vazão volumétrica (50% N ₂ + 50% ar sintético-oxidante) = 100 mL min ⁻¹	77
Figura 25: Análise das curvas TG/DTG e deconvolução das curvas DTG: a) B650, b) B550 e c) B450. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min ⁻¹ , vazão volumétrica (N ₂ - inerte) = 100 mL min ⁻¹	78
Figura 26: Espectros de FTIR para as amostras de biocarvões B450, B550, B650 e carvão comercial CACOM.	79
Figura 27: Difrátogramas de raios X para as amostras de biocarvão, B450, B550 4 B650....	81
Figura 28: Micrografias MEV das amostras B450, ampliado 100x (a); ampliado 1000x (b) e ampliado 1000 x (c).	83
Figura 29: Micrografias MEV das amostras B550, ampliado 100x (a); ampliado 1000x (b) e ampliado 1000 x (c).	84
Figura 30: Micrografias MEV das amostras B650, ampliado 100x (a); ampliado 1000x (b) e ampliado 1000 x (c).	85
Figura 31: Isotermas de adsorção empregando o corante azul de metileno em biocarvões obtidos em diferentes temperaturas finais de pirólise e carvão ativo comercial.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre estágios de degradação térmica para amostra de erva-mate sob atmosfera oxidante.....	49
Tabela 2: Rendimento dos produtos de pirólise dos REM (<i>Ilex paraguariensis</i>) expressos em porcentagem de massa em três programações de temperatura.	50
Tabela 3: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações aquosas de bio-óleo obtidas em diferentes condições de temperatura.	60
Tabela 4: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações orgânicas obtidas em diferentes condições de temperatura.....	64
Tabela 5: Coordenadas do gráfico de escores de PCA obtido a partir das porcentagens de áreas relativas dos picos cromatográficos dos compostos identificados nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo obtido através da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura.	72
Tabela 6: Parâmetros estruturais obtidos a partir dos difratogramas dos biocarvões: distância interplanar dos microcristalinos tipo grafite ($d_{(002)}$) e espessura dos microcristalinos na direção perpendicular aos planos aromáticos (D).	82
Tabela 7: Resultados da composição química, obtidas por EDX para a superfície das amostras de biocarvão.....	86
Tabela 8: Valores dos parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do corante catiônico azul de metileno. Condições: Temperatura 30 ± 3 °C, pH = 10, tempo de contato 120 min, agitação de 126 rpm, massa de adsorvente 0,1 g.	89

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

%	porcentagem
% MR	porcentagem de massa relativa
>	maior
±	maior igual
α	alfa
β	beta
ΔLTPRI	do inglês variação de <i>Linear Temperature Programmed Retention Indexes</i>
°C	grau Celsius
μg	micrograma
μL	microlitro
C	carbono
CG-EM	cromatografia a gás hifenada a espectrômetro de massas
cm	centímetro
DTG	do inglês termogravimetria derivada
eV	elétron-volt
g	grama
HCA	do inglês <i>Hierarchical Clusters Analysis</i>
HPLC	do inglês <i>High performance liquid chromatography</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
kg	kilograma
L	litro
LTPRI	do inglês <i>Linear Temperature Programmed Retention Indexes</i>
LTPRI _{Exp}	do inglês <i>Linear Temperature Programmed Retention Indexes</i> experimental
LTPRI _{Lit}	do inglês <i>Linear Temperature Programmed Retention Indexes</i> literatura
min	minuto
mL	mililitros
mm	milímetro
mm/Hg	milímetro de mercúrio
ms	milissegundo
n.d	não detectado

Nº	número
N ₂	gás nitrogênio
O	Oxigênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PC1	Componente principal 1
PC2	Componente principal 2
PC3	Componente principal 3
PCA	do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
Pi-CG/EM	pirólise acoplada a cromatografia em fase gasosa e a espectrometria de massas
Pt	Platina
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
REM	Resíduos de erva-mate
t	Tonelada
TG	termogravimetria
tR	tempo de retenção
UV	ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
2 OBJETIVOS.....	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 ERVA-MATE	23
3.1.1 ASPECTOS BOTÂNICOS	23
3.1.2 ASPECTOS HISTÓRICOS.....	25
3.1.3 ÁREA DE OCORRÊNCIA NATURAL, PRODUÇÃO E CONSUMO	27
3.1.4 TERÉRE	28
3.2 BIOMASSA: COMPOSIÇÃO, MEIO AMBIENTE E APROVEITAMENTO.....	29
3.3 PIRÓLISE	30
3.3.1 BIO-ÓLEO	30
3.3.2 BIOCARVÃO	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 PIRÓLISE DA BIOMASSA.....	33
4.1.1 AMOSTRAGEM E OBTENÇÃO DE BIOMASSA	33
4.1.2. ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA	34
4.1.3 SISTEMA DE PIRÓLISE	34
4.1.4 PARÂMETROS DA PIRÓLISE	35
4.1.5 LIMPEZA DE VIDRARIAS.....	37
4.1.6 RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE.....	37
4.2. BIO-ÓLEO.....	38
4.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES	38
4.2.2 PREPARO DA AMOSTRA E ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	38

4.2.3 IDENTIFICAÇÃO E SEMIQUANTIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS PRESENTES NO BIO-ÓLEO.....	39
4.2.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	40
4.3 BIOCARVÃO	41
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES	41
4.3.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	41
4.3.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV-EDX)	41
4.3.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	42
4.3.1.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	42
4.3.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	43
4.3.2.1 MODELO DE LANGMUIR	44
4.3.2.2 MODELO DE FREUNDLICH	44
4.3.2.3 MODELO DE TEMKIN	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1- BIOMASSA.....	46
5.1.1 ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA DO REM.....	46
5.1.2 RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE.....	50
5.2 BIO-ÓLEO.....	52
5.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO.....	52
5.2.2 FRAÇÃO AQUOSA	53
5.2.3 FRAÇÃO ORGÂNICA.....	62
5.2.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	71
5.3 BIOCARVÃO	77
5.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS BIOCARVÕES EM BASE SECA ..	77

5.3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	79
5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	80
5.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV-EDX)	82
5.3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	87
6 CONCLUSÕES	90
7 REFERÊNCIAS	92
8 ANEXOS	100

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*), espécie nativa da América do Sul é comum na vegetação nativa de uma extensa área que abrange Brasil, Argentina e Paraguai. Na região sul do Brasil, a cultura desempenha um importante papel socioeconômico e ambiental, principalmente nas pequenas propriedades agrícolas (HEINRICHS & MALAVOLTA, 2001).

O consumo da erva-mate foi iniciado pelos povos indígenas e logo adotado pelos colonizadores do novo mundo (MACCARI JUNIOR, 2005). Das folhas secas desta planta produz-se o tereré e o chimarrão (bebidas à base de erva-mate feitas com a infusão em água fria e quente, respectivamente) e com as folhas secas e torradas prepara-se o chá mate. Estas características chamaram a atenção da sociedade científica no que diz respeito a ações antioxidantes benéficas a saúde humana (THEA et al., 2016).

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), entre os anos de 2010-2014, a produção da erva-mate no Brasil foi de 573 mil t., enquanto Argentina e Uruguai correspondem a metade desse valor (ZANIN & MEYER, 2018). Os únicos estados do Brasil que produzem atualmente a erva-mate são: Santa Catarina, Paraná, Rio Grande do Sul e o Mato Grosso do Sul, ou seja, a maior produção se concentra na região centro-sul do país (354 mil t. ao ano), o que não descarta a relevância do único estado produtor da região centro-oeste (SIDRA-IBGE, 2019). Em relação a Mato Grosso do Sul, ZANIN & MEYER (2018) afirma que o estado consome a média anual per capita de (1,45 kg) por habitante, o que representa um problema ambiental devido a toxicidade desses resíduos para as plantas e micro-organismos do solos, resultante da elevada concentração de cafeína, polifenóis e taninos nestes resíduos.

Frente a isso, a energia renovável tem recebido grande atenção em todo o mundo em resposta à mitigação da crise energética global e às questões de sustentabilidade. Em geral, energia renovável refere-se à geração de forma não poluente e sustentável de energia a partir de recursos naturais, como solar, hidrelétrica, eólica, geotérmica, nuclear e biomassa (CHAN et al., 2020).

Biomassa é qualquer matéria orgânica ou resíduo derivado da flora e da fauna, como resíduos de madeira, resíduos agroindustriais, estrume animal, resíduos sólidos urbanos (alimentos) e uma ampla gama de outros materiais (resíduos domésticos e resíduos derivados de operações de limpeza de terras). Ao contrário de outras fontes de energia renováveis que apenas geram calor e energia, a biomassa tem grandes perspectivas de conversão não apenas

em calor e energia, mas também em produtos químicos de valor agregado devido à presença de composições químicas lignocelulósicas (CHANG, 2018).

A conversão termoquímica de biomassa atraiu atenção significativa da comunidade acadêmica nos últimos anos. Dentre os processos de conversão térmica, a pirólise pode ser uma alternativa tecnológica adequada para a reutilização de resíduos para a geração de energia, bem como para a produção de outros produtos químicos de alto valor agregado (DEMIRBAS, 2001). A pirólise consiste na decomposição termoquímica da biomassa na ausência ou em quantidade ínfimas de O_2 , obtendo os produtos gasosos, líquidos (bio-óleo) e sólidos (biocarvão) (POLIDORO et al., 2018).

O bio-óleo consiste em um líquido orgânico marrom escuro, que se aproxima da biomassa na composição elementar e, portanto pode apresentar propriedades variáveis dependendo da matéria-prima utilizada (MESA et al., 2003). Dessa forma o bio-óleo pode ser usado como matéria-prima para combustíveis e produtos importantes para a indústria química (DEMIRBAS, 2001).

O produto sólido de acordo com a *International Biochar Initiative* (IBI), “Biocarvão é um material sólido obtido a partir da conversão termoquímica de biomassa em um ambiente com limitação de oxigênio.” (IBI, 2012). Embora a pirólise tenha uma produtividade relativamente grande do biocarvão, grande parte do biocarvão disponível é, na prática, produzido como um co-produto de sistemas rápidos e de gaseificação que atualmente visam maximizar a produção de energia (FIELD et al., 2013). As propriedades físico-químicas (p.ex. área de superfície específica, volume poroso total, pH e conteúdo orgânico) e o rendimento do biocarvão variam significativamente dependendo dos parâmetros operacionais, que oferece uma oportunidade para projetar biocarvão sob medida para aplicações específicas, mas sugere uma variabilidade no valor do biocarvão. Em relação à composição da biomassa, alto teor de lignina e baixos teores de umidade são condições favoráveis para a produção de biocarvão (YOU & WANG, 2019)

Diante desse cenário de produção, consumo e consequente geração de resíduos, estudos visando a valorização da biomassa decorrente do consumo da bebida tereré, torna-se atraente podendo tornar esse resíduo uma biomassa promissora na produção de bio-óleo e biocarvão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor uma via para a conversão térmica, por meio da pirólise, de resíduos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) após consumo da bebida tereré e realizar a caracterização química e física dos produtos líquidos e sólidos obtidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Propor e otimizar um aparelho para a realização da conversão térmica da biomassa;
Realizar estudos termogravimétricos da biomassa selecionada empregando a TG/DTG
Avaliar a influência da temperatura de pirólise no rendimento dos produtos;
Identificar as substâncias químicas majoritárias nas amostras de bio-óleo por cromatografia a gás hifenada a espectrômetro de massas;
Avaliar as características físicas e químicas do biocarvão produzido;
Testar a capacidade de adsorção do biocarvão empregando o corante catiônico azul de metileno.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ERVA-MATE

A erva-mate é uma planta nativa da América do Sul e o seu consumo está diretamente ligado com a trajetória do povo sulamericano. A seguir, procura-se descrever alguns pontos relevantes sobre essa planta, como aspectos botânicos e históricos, área de ocorrência, produção e consumo.

3.1.1 ASPECTOS BOTÂNICOS

Erva-mate, caaguaçu, orelha-de-burro, caá, erva-mate-de-talo-branco, erva-piriquita, carvalho-branco, erva-congonha ou simplesmente mate, são nomes populares da planta *Ilex paraguariensis* St. Hill, pertencente à família *Aquifoleaceae*. As plantas do gênero *Ilex* encontram-se largamente distribuídas, habitando regiões tropicais, subtropicais e temperadas em todo o globo, dividindo-se em mais de 700 espécies.

Com base no livro de DANIEL (2009) a planta de mate se caracteriza por arvoretas até árvore perenifólia de 10 a 15 m de altura, de tronco reto e de coloração acinzentada e bastante curto. Na floresta pode atingir até 25 m de altura e 70 cm de diâmetros; com ramos cilíndricos ou subcilíndricos, também cinzentos, sendo que os terminais são densamente tomados por pequenas lenticelas. Em cultivo, sua altura pode variar de 3 a 5 m.

A casca pode atingir 2 cm, em árvores adultas, velhas e em estado nativo; coloração cinza-claro a acastanhada, persistente, áspera e rugosa; lenticelas abundantes, formando às vezes linhas longitudinais; cicatrizes transversais. A casca interna é de textura arenosa e cor branca-amarelada, que após incisão escurece rapidamente em contato com o ar. A Figura 1 ilustra a planta da erva-mate com destaque para cada segmento.

As folhas são alternadas, simples, geralmente estipuladas, glabras, de 5 a 10 cm de comprimento e 3 a 5 cm de largura, variando de subcoriáceas a coriáceas, de formato obovado até largamente obovado e ligeiramente obtusas no vértice ou mesmo arredondadas; folhas de plantas que crescem em sub-bosque podem alcançar 18 cm de comprimento; coloração verde escura na face superior e verde-clara na inferior. As bordas são levemente serreadas-crenadas, visíveis principalmente da metade do limbo para a extremidade; nervuras laterais pouco

impressas na face superior e salientes na inferior; pecíolo medindo entre 7 e 15 mm, e é um tanto retorcido.

Figura 1: Ilustração da planta de erva-mate com detalhe para a folha, flor e fruto.



Fonte: MILAN et al. 2017 *apud* SAPELINI, 2017

As flores são hermafroditas, pequenas, brancas e pouco vistosas. São unissexuais por aborto, ou seja, nas flores femininas os estames são inoperantes e nas masculinas, as inflorescências femininas apresentam-se em pequenos fascículos pedicelados, com 3 a 5 flores, raramente 6, e pedúnculo curto; as masculinas possuem de 3 a 5 pedicelos e flores, e às vezes com pedúnculo longo; nascem sobre lenho velho em ramos totalmente florais, axilares nas folhas.

O fruto pode ser chamado de baga-drupa globular ou ovoide-globular, ou ainda drupa globosa, pequena, medindo entre 4 e 8 mm de diâmetro, tetralocular. A coloração é verde quando novo, tornando-se vermelho arroxeadado na maturidade, uma polpa mucilaginosa o envolve; mais de 90% dos frutos apresentam 4 sementes com tegumento áspero e duro. A semente é dura, definida como sendo um pirênio trigonal, com tegumento fino de coloração amarelo-clara ou parda que apresenta três saliências no dorso convexo. O endosperma é rico em proteínas e lipídios.

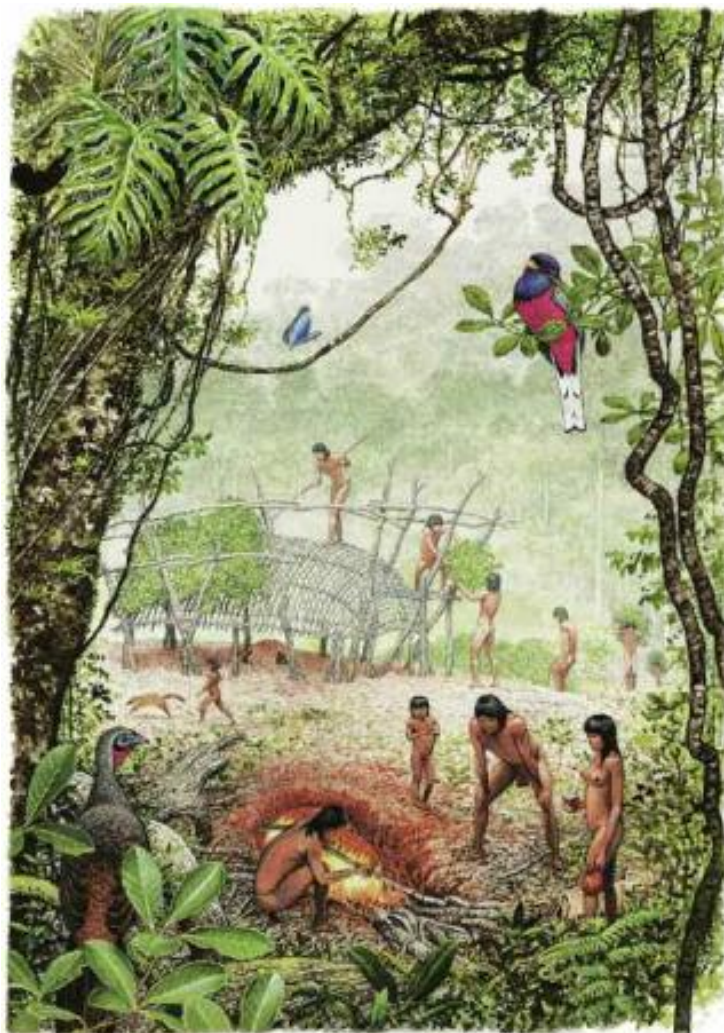
3.1.2 ASPECTOS HISTÓRICOS

A origem do uso da erva-mate se remete às populações pré-colombianas, em especial a etnia guarani, e se difundiu por praticamente todo o mundo. Embora haja poucos vestígios arqueológicos que indiquem a utilização da erva-mate em tempos pré-colombianos, alguns estudos dão conta de que foram os nativos guaranis que ensinaram o uso aos espanhóis durante a ocupação castelhana no Paraguai (DANIEL, 2009).

NAVAJAS (2013), descreve que os índios guaranis, além de um conhecimento prático, também possuíam uma empatia mística com o reino vegetal, eles acreditavam que toda planta apresentava um efeito sobre o corpo humano, sabiam reconhecer afinidades e antagonismos entre as diversas espécies, suas combinações, preparações e refinamentos. Quanto ao processamento da erva-mate, sabiam que era necessário expor as folhas da erva-mate por um instante nas chamas diretas do fogo, sem deixá-las queimar. Essa operação, chamado de sapecagem, garantia a liberação da seiva e a fixação da clorofila, preservando o sabor e as propriedades da erva. Durante esse processo boa parte da água era evaporada, contudo era necessário terminar a secagem de forma lenta a fim de se obter um produto totalmente seco que poderia ser armazenado por um longo período de tempo. Diversas técnicas eram utilizadas, desde as mais simples, como uma grade sobre o fogo até os sofisticados túneis subterrâneos com funcionamento engenhoso, denominados barbacué (Figura 2).

A primeira citação sobre o consumo do mate se deve ao general espanhol Irala em 1554, o qual observou os índios guaranis consumirem em pequenos porongos, uma bebida elaborada com folhas de erva-mate, que pelo pré-processamento levou os espanhóis a pensarem que se tratava de uma planta de pequeno porte, ou folhas de uma erva e, sem conhecerem a planta, mas apenas seu produto, a denominaram de “erva do Paraguai” (MACCARI JUNIOR, 2005).

Figura 2: Ilustração mostrando os índios guaranis processando a erva-mate. Após a sapecagem das folhas, iniciava-se o processo de secagem, utilizando um complexo sistema, denominado barbacué, formado por uma armação construída com ramos entremeados na forma de uma abóboda e por um túnel subterrâneo de vários metros onde se fazia o fogo.



Fonte: NAVAJAS, 2013

No início do século 19, o naturalista francês August de Saint- Hilaire esteve no Rio Grande do Sul, Paraná e Santa-Catarina, ao retornar à França, em 1823, apresentou um relatório descritivo dos ervais sulinos brasileiros à Academia de Ciências do Instituto da França, onde propôs a designação de *Ilex paraguariensis* ou *I. mate* (SAINT-HILAIRE, 1939).

A erva-mate passou a ser chamada de “ouro verde”, pois grande parte da economia brasileira era movida por esse produto, com vista à criação de várias empresas de extração, sendo a de maior valor e domínio a Companhia Mate Laranjeira, que teve origem em 1882

quando o Império Brasileiro fez a primeira concessão a Thomas Laranjeira, que atuou fortemente no sul do Estado de Mato Grosso, hoje Mato Grosso do Sul (DANIEL, 2009).

3.1.3 ÁREA DE OCORRÊNCIA NATURAL, PRODUÇÃO E CONSUMO

A erva-mate é nativa de região de clima temperado, resistindo às temperaturas baixas. A área de ocorrência natural está restrita a três países da América do Sul: Brasil, Paraguai e Argentina, conforme apresenta a Figura 3. No Brasil a área de ocorrência da erva-mate abrange os três estados da região sul: Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Porém, ocorre ainda em parte do Mato Grosso do Sul, São Paulo e Minas Gerais (MACCARI JUNIOR, 2005).

Figura 3: Área de ocorrência natural da erva-mate



Fonte: KAAP JUNIOR et al., 2017

O setor ervateiro do Brasil encontra-se em expansão, porém ainda sem organização em toda a cadeia produtiva, composto por mais de 700 empresas processadoras distribuídas em 486 municípios, tendo a participação de mais de 700.000 trabalhadores diretos e indiretos (DANIEL, 2009).

Os principais produtos produzidos com as folhas da erva-mate são o chimarrão, o tereré, o chá-mate, chá a granel e sachê, chá líquido e chá líquido saborizado, além de aplicações na indústria farmacêutica e na indústria química (KAAP JUNIOR et al., 2017).

Em 2019, o estado do Paraná atingiu uma produção de 314.728 toneladas (t) de folhas verdes, seguido pelos estados de Santa Catarina com 23.981 t, Rio Grande do Sul com 23.835 t e Mato Grosso do Sul com produção aproximada de 7 mil t (SIDRA-IBGE, 2019).

O consumo interno fica ao redor de 100 mil toneladas ao ano de erva-mate beneficiada, sendo que o estado gaúcho é responsável por 65 % desse consumo. As exportações brasileiras de erva-mate chegam a uma quantidade de 35 mil toneladas ano. O Uruguai é o grande comprador do produto seguido pela Síria, Chile, Estados Unidos, Espanha, Alemanha e Líbano, onde é consumida na forma de *blends* – combinada com outras ervas e aromatizantes – e envazados em sachês de chás (VERONEZE, 2018; KAAP JUNIOR et al., 2017).

Frente a esse consumo, uma grande quantidade de resíduo orgânico é produzido, ainda mais quando se leva em consideração que ao umedecer a erva, o resíduo gerado tem o peso triplicado, aumentando os problemas de acumulação de resíduos e de contaminação ambiental (TORRENDEL, 2008). Existe na literatura trabalhos voltados a utilização de resíduos de erva-mate como substrato na vermicompostagem, como material de partida na produção de filmes biodegradáveis, adsorvente na remoção de íons metálicos tóxicos, biocarvão na produção de energia, fonte de compostos antioxidantes e como biomassa para o processo de pirólise (GULLÓN et al., 2018).

3.1.4 TERÉRE

O tereré é uma bebida feita com a imersão de erva-mate, consumida geralmente com água gelada (NAKAMURA, 2008). O estudo da constituição química das folhas de empregado no preparo do tereré, demonstrou a presença de alcaloides, polifenóis, triterpenos e ácidos orgânicos, além de altos teores de taninos. Cafeína e teobromina são alcaloides presentes e conferem a essa bebida características estimulantes (THEA et al., 2016).

O tereré foi declarado Patrimônio Imaterial da Humanidade pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (Unesco) no dia 17 de dezembro de 2020, a proposta foi feita pelo Paraguai no quesito das “Práticas e Saberes Tradicionais Tereré na cultura Pohã Ñana” (FCMS, 2020).

No estado de Mato Grosso do Sul, o tereré de Ponta Porã já é considerado bem do Patrimônio Imaterial desde 04 de agosto de 2010, mostrando a presença dessa bebida na cultura da região (Estado de Mato Grosso do Sul, Brasil).

3.2 BIOMASSA: COMPOSIÇÃO, MEIO AMBIENTE E APROVEITAMENTO

A biomassa de origem vegetal é composta majoritariamente por três biopolímeros naturais: a hemicelulose, a celulose e a lignina, além de quantidades de outros componentes, tais como taninos, ácido graxos, proteínas, resinas e sais inorgânicos (JAHIRUL et al., 2012). A composição depende de diversos fatores como o tipo de vegetal, condições de crescimento, parte da planta escolhida, tempo de colheita, entre outros (SILVA, 2010 *apud* OGATA, 2013). Referente a erva-mate, ela é constituída por 32,03% de celulose, 44,80% de hemicelulose e 24,73% de lignina (ARAUJO & GUIOTOKU, 2010).

A celulose consiste de um homopolímero natural e cristalino, cuja unidade de repetição básica consiste em duas unidades de anidroglicose, ligadas mediante ligações β - 1,4- glicosídicas, formando a chamada unidade de celobiose. Já a hemicelulose é um polissacarídeo ramificado, formado por polímeros de pentoses, geralmente D-xilose e a L- arabinose, e em menor quantidade, por hexoses e ácido glicorônico. Por fim, a lignina é um copolímero natural composto por um conjunto irregular de diversos grupos polifenólicos ligados via unidades hidróxi e metóxi substituídas. Os três precursores monoméricos da lignina são o álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (LAZZARI, 2019).

A utilização de recursos de biomassa será um dos fatores mais importantes para a proteção do meio ambiente, aproveitamento energético e geração de insumos químicos, no século XXI. Em contrapartida aos combustíveis fósseis, a utilização da biomassa como fonte de energia aponta algumas vantagens: a biomassa apresenta-se como um recurso energético renovável, despontando entre as fontes de energia de menor custo. Os combustíveis gerados a partir da biomassa possuem baixos conteúdos de enxofre e nitrogênio; se for mantido o equilíbrio entre a utilização da biomassa e sua produção é possível reduzir significativamente os gases do efeito estufa (LAZZARI, 2019).

Diferentes tecnologias são empregadas para a obtenção de produtos químicos e combustíveis a partir de componentes de biomassa lignocelulósica, podendo esta ser beneficiada através de processos bioquímicos, químicos e termoquímicos. Como exemplo de conversão bioquímica, pode-se citar a fermentação na produção de etanol a partir da celulose e hemicelulose. Como conversão química, a hidrólise ácida pode levar a produção do ácido levulínico e furfural a partir dos polissacarídeos (OGATA, 2013).

Dentre os processos termoquímicos (que consistem na conversão da biomassa pela ação do calor) tem-se a combustão, gaseificação e pirólise. Na combustão direta da biomassa, o produto primário é a energia térmica, e é adequada apenas para aplicações estacionárias, como

as usinas de energia. A gaseificação fornece o chamado gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio que pode ser empregado para geração de eletricidade (BRIDGWATER, 2003).

3.3 PIRÓLISE

A pirólise é um dos processos termoquímicos primários de conversão da biomassa, e consiste na degradação térmica dos constituintes da biomassa em temperatura entre 400 e 700 °C em na ausência ou baixo teor de oxigênio. A pirólise se destaca frente aos demais processos termoquímicos pelo fato de poder ser realizada em temperaturas mais baixas daquelas necessárias na gaseificação (> 700 °C) e na combustão (> 900 °C).

A pirólise pode ser classificada em lenta ou rápida. O principal produto da pirólise lenta é o biocarvão. Nesse processo, emprega-se temperaturas em torno de 400 °C e o tempo de reação pode variar de algumas horas até dias. Já, a pirólise rápida maximiza a produção de bio-óleo em relação aos demais produtos. Nesse tipo de pirólise utiliza-se temperaturas em torno de 500 °C, elevadas taxas de aquecimento e o tempo de residência dos vapores de pirólise são reduzidos, permanecendo entre 1 s e 500 ms. (BRIDGWATER, 2003 *apud* LAZZARI, 2019).

Durante a pirólise, os componentes orgânicos da biomassa são decompostos termicamente para liberar uma fase de vapor, enquanto a fase sólida residual (biocarvão) permanece. Na fase de vapor, compostos polares e de alto peso molecular são resfriados para produzir a fase líquida (ou seja, bio-óleo), enquanto compostos de baixo peso molecular (ou seja, gases não condensáveis, como H₂, CH₄, C₂H₂, CO e CO₂) permanecem como fase gasosa (LEE et al., 2019). Esta última fase possui elevado poder calorífico, suficiente para suprir as necessidades de energia da própria planta de pirólise, ou ser empregada em motores de combustão, turbinas a gás e dispositivos operacionais (LAZZARI, 2019).

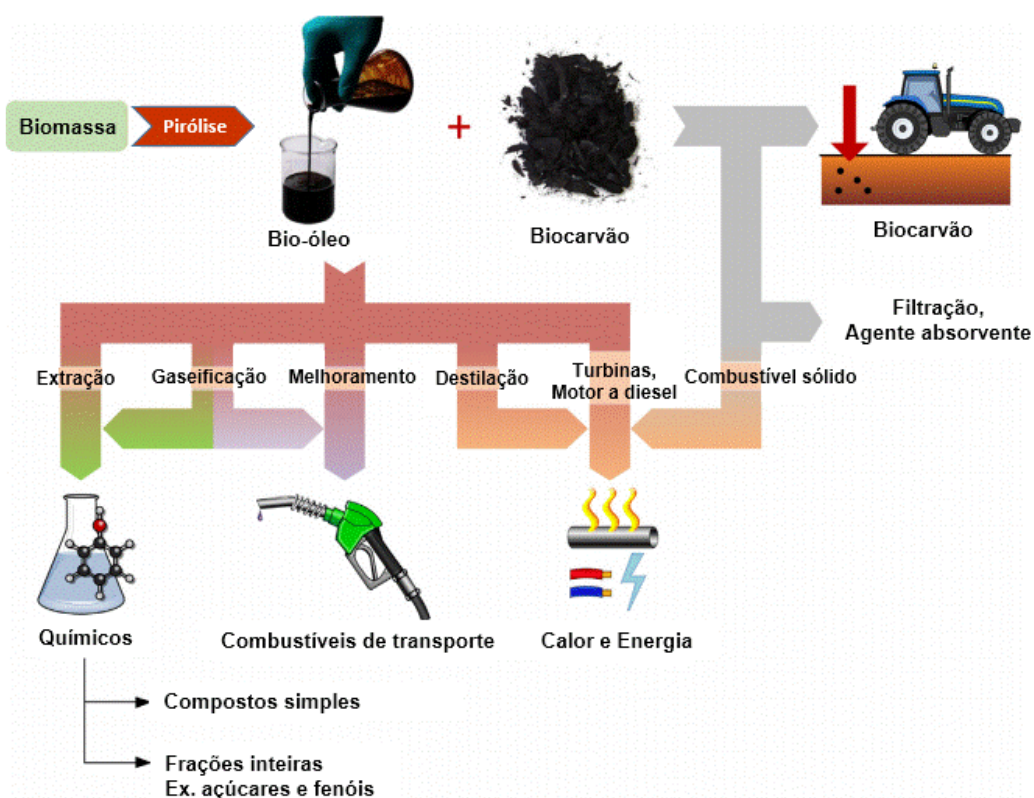
3.3.1 BIO-ÓLEO

A fase líquida gerada no processo de pirólise, conhecida como bio-óleo, caracteriza-se como uma mistura complexa de compostos orgânicos de coloração marrom escuro, altamente oxigenado. Do ponto de vista do uso final, o bio-óleo apresenta maior conteúdo de energia do que a biomassa original e contém uma ampla gama de importantes compostos, alguns dos quais são matérias-primas promissoras para a indústria química (BRIDGWATER, 2003).

O bio-óleo produzido por pirólise é considerado um combustível de energia limpa e ecologicamente correto, pois sua combustão gera menores emissões de gases do efeito estufa em comparação aos combustíveis fósseis. No entanto, propriedades indesejáveis do bio-óleo, como alta viscosidade, presença de partículas sólidas, baixo valor calorífico e alta instabilidade restringem o seu uso direto como combustível implicando em diversos estudos com o intuito de reverter esses problemas (KUMAR & STREZOV, 2021).

Nos últimos anos, a valorização do bio-óleo como fonte renovável de energia e bioquímicos tem estimulado a pesquisa e o desenvolvimento na área, como um esforço para a realização dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), elaborado pela ONU (ONU, 2015). Em síntese, os estudos envolvendo o bio-óleo e o aperfeiçoamento na sua produção a partir de biomassas diversificadas, abriram caminhos para o seu uso em uma ampla gama de aplicações industriais, como combustíveis de transporte, e como fonte de energia alternativa na geração combinada de calor e energia (CHAN et al., 2020). A Figura 4 aborda a conversão termoquímica da biomassa e as principais aplicabilidades dos produtos da pirólise.

Figura 4: Abordagens termoquímicas para a conversão de biomassa em combustíveis renováveis, químicos e recursos energéticos.



Fonte: Adaptado de RONSSE et al., 2014 *apud* TACK & EGENE, 2019.

3.3.2 BIOCARVÃO

Biocarvão, às vezes denominada de *biochar*, é o subproduto sólido, rico em carbono, obtido a partir da carbonização da biomassa a temperaturas entre 300 °C e 1000 °C sob baixa (preferencialmente zero) concentração de oxigênio. A temperatura de pirólise, o tempo de permanência e a taxa de aquecimento são os parâmetros principais nas etapas de degradação térmica da biomassa e produção do biocarvão (TACK & EGENE, 2019).

A composição química e estrutural do biocarvão é altamente heterogênea, contudo algumas características estão presentes em todos eles, como o alto teor de carbono e grau de aromaticidade, o que explica o seu nível de recalcitrância e lhe confere maior estabilidade comparado ao carbono da biomassa que o originou, de forma que o C dos biocarvões não pode ser retomado a atmosfera na forma de CO₂ de imediato, sugerindo o seu uso como “sequestrador” de carbono. Contudo, a exata composição química e estrutural dependem da combinação de fatores como a biomassa de origem e as condições de pirólise (TRAZZI et al., 2018).

Por conta de ser barato, ambientalmente amigável e fácil de preparar por técnicas termoquímicas a partir de várias biomassas, o biocarvão torna-se um produto de interesse de estudo. Desempenham um papel importante na remoção de contaminantes poluentes em solos e ambientes aquáticos, são utilizados também como catalisadores, no tratamento de águas residuais, compostagem, armazenamento de energia, sequestro de carbono e correção do solo (YAASHIKAA et al., 2020).

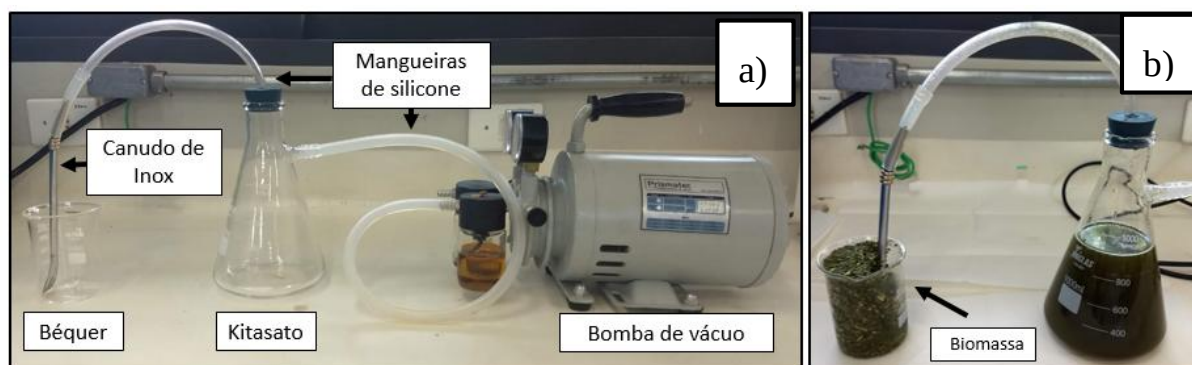
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PIRÓLISE DA BIOMASSA

4.1.1 AMOSTRAGEM E OBTENÇÃO DE BIOMASSA

Neste trabalho utilizou-se os resíduos oriundos do consumo da bebida tereré, produzidos no Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. A erva-mate utilizada para o preparo desta bebida foi do tipo tradicional, sem adição de conservantes e saborizantes, adquiridas no comércio local. Para tal, simulou-se a forma e a proporção em que esta bebida é usualmente preparada e consumida. O método descrito a seguir foi adaptado de Scipioni et al., (2010) e está representado na Figura 5 (a) e (b).

Figura 5: a) Esquema montado para simular o preparo e o consumo da bebida tereré, visando a obtenção de REM como fonte de biomassa. b) detalhe para a biomassa obtida.



Fonte: Adaptado de Scipioni et al., (2010)

Em um béquer de 250 mL, adicionou-se aproximadamente 2/3 do volume de erva-mate, deixando espaço suficiente para a inserção de um canudo de inox com uma das extremidades apresentando orifícios menores que 0,8 mm, que permitem a entrada de líquido, mas bloqueiam o pó sólido, popularmente conhecidos como bomba de tereré ou chimarrão. O canudo de inox foi conectado a um kitassato de 1000 mL por meio de uma mangueira de silicone, que por sua vez foi conectado a uma bomba de vácuo. Em seguida foram adicionados aproximadamente 20 mL de água destilada a uma temperatura de 5 °C e após 20 segundos o vácuo foi então aplicado por um período de 30 segundos. Este processo foi repetido até que o volume recuperado no

kitasato atingisse 1000 mL. Os resíduos de erva-mate, obtidos nesse processo, foram secos em capela por um período de 24 horas em temperatura ambiente até peso constante e armazenados em frascos de polietileno em dessecador a pressão reduzida para as etapas seguintes.

4.1.2. ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA

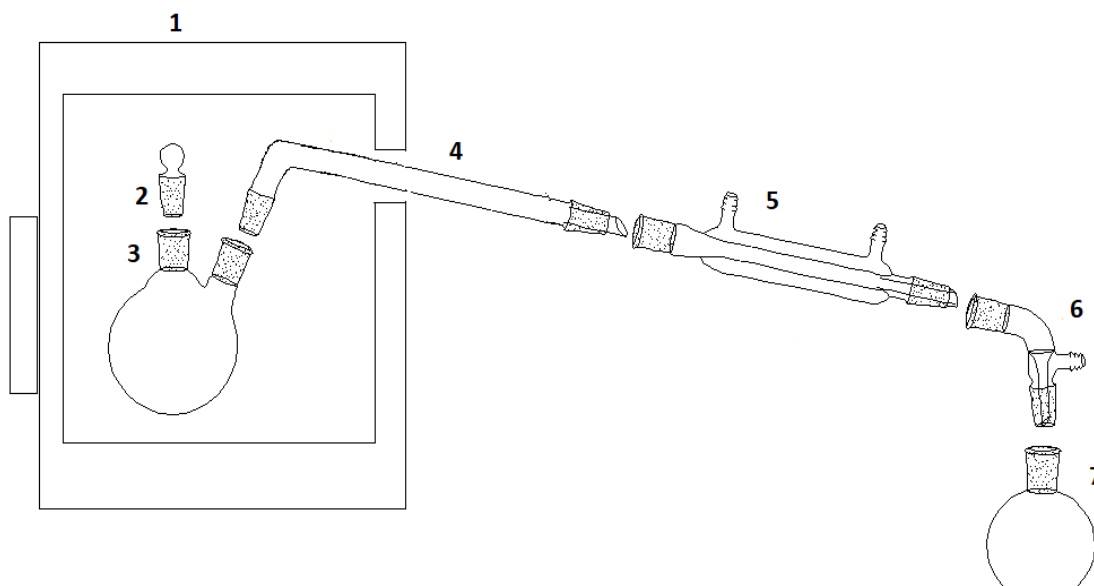
Com o intuito de investigar o comportamento térmico e a faixa de temperatura para a pirólise efetiva dos REM, realizou-se as análises de Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG). Os REM foram triturados com o auxílio de um almofariz e um pistilo e a análise térmica foi realizada utilizando uma termobalança TGA Q50 (TA Instruments), utilizando cadinhos de platina (Pt) como porta amostra. As análises foram realizadas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) e ar sintético, com fluxo de 100 mL por minuto, de 30 a 900 °C, à uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.1.3 SISTEMA DE PIRÓLISE

Para a obtenção do bio-óleo e biocarvão utilizou-se um sistema *homemade*, constituído basicamente por um forno tipo mufla (ZEZIMAQ), operando de 100 a 1000°C, munido de um controlador de temperatura digital N1040 (NOVUS) e vidrarias de borossilicato adaptadas.

O sistema dispõe de um frasco de fundo redondo com capacidade de 1000 mL, situado na parte interna do forno, seguido de um sistema de condensação situado na parte externa. A comunicação entre a parte interna e a externa foi feita por meio de um tubo de 400 mm de comprimento, disposto através de uma pequena abertura na parte posterior do forno. O sistema de condensação composto por um condensador reto Liebig de 500 mm seguido por um tubo adaptador com saída para tomada de vácuo e por um balão de fundo chato com capacidade de 500 mL (Figura 6).

Figura 6: Sistema *homemade* desenvolvido para a pirólise dos REM, constituído por: 1- forno tipo mufla; 2- tampa de vidro esmerilhado; 3- balão de fundo redondo com duas saídas, destinado a armazenar a amostra; 4- tubo conector de 400 mm; 5- condensador Liebig reto 500 mm; 6- tubo adaptador com saída para tomada de vácuo; 7- balão de fundo chato de 500 mL, utilizado como frasco coletor.



Fonte: Elaboração própria (2020)

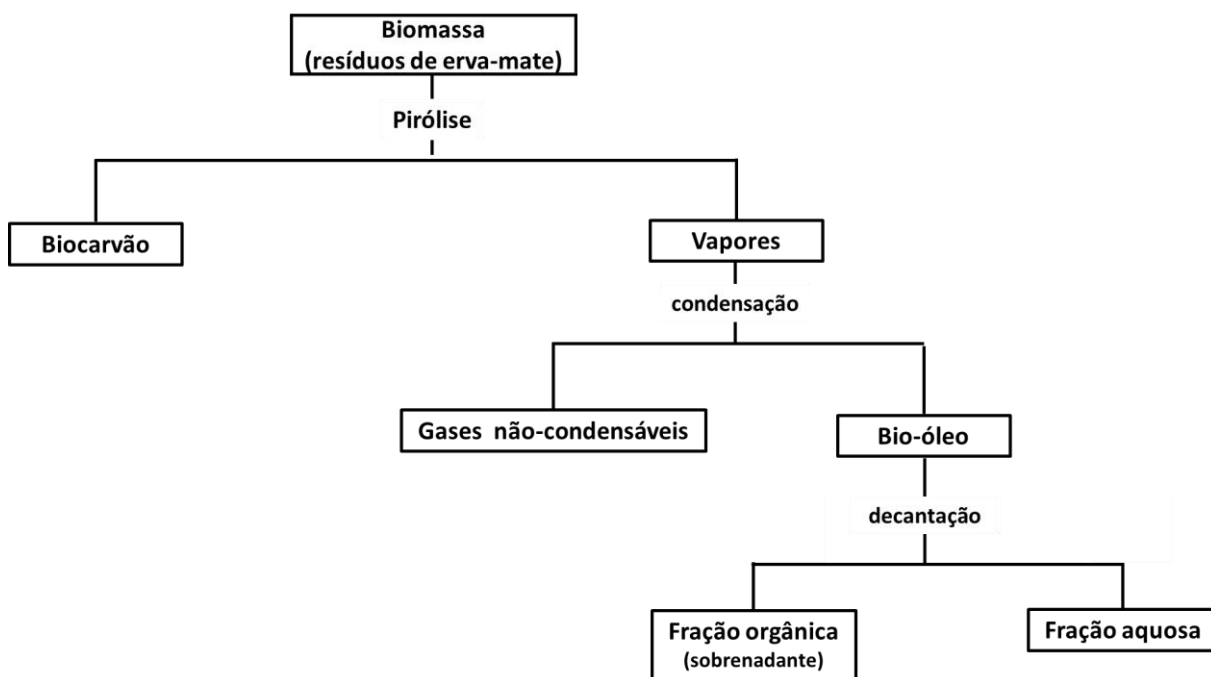
4.1.4 PARÂMETROS DA PIRÓLISE

Para a obtenção do bio-óleo, ou licor pirolenhoso e biocarvão testou-se três tipos diferentes de programação de temperatura. Em todos os testes utilizou-se aproximadamente 150 gramas de biomassa, previamente secas e pesadas com o auxílio de uma balança semi analítica BG400 (Gehaka), com capacidade de 0,50 à 4,04 g.

O primeiro teste iniciou-se com temperatura de 200 °C, com razão de aquecimento de 1 °C min⁻¹ até a temperatura final de 450 °C. O segundo teste iniciou-se com uma temperatura de 200 °C, com razão de aquecimento de 1 °C min⁻¹ até a temperatura de 345 °C, com patamar de 345 °C por 20 minutos, em seguida a temperatura foi elevada até 550 °C com razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹. O terceiro teste iniciou-se com uma temperatura de 200 °C com razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹, até a temperatura de 300 °C, com patamar de 300 °C por 20 minutos, em seguida a temperatura foi elevada até 650 °C com razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

Obteve-se como produtos da pirólise, o biocarvão; o bio-óleo e os gases não condensáveis. A Figura 7 apresenta o esquema de obtenção e fracionamento dos produtos obtidos.

Figura 7: Diagrama de blocos ilustrando o esquema de fracionamento dos produtos de pirólise.



Fonte: Elaboração própria (2020)

O bio-óleo, em temperatura ambiente, apresentou duas fases distintas. A fase superior apresentou-se como uma solução escura e viscosa e foi denominada como fração orgânica ou alcatrão insolúvel enquanto que a fase inferior apresentou-se com coloração castanho avermelhada e foi denominada fração aquosa ou extrato pirolenhoso. Utilizou-se um funil de separação com capacidade de 500 mL para separar as fases através de decantação.

Ambas as fases (orgânica e aquosa) foram separadas por um funil de separação e recolhidas em frascos adequados, seguindo para a concentração em evaporador rotativo TE- 210 (Tecnal), equipado com uma bomba de vácuo TE-058 (Tecnal). O processo foi realizado sob vácuo com pressão negativa de 600 mmHg e temperatura de 78 °C, por um período de duas horas.

Devido a elevada viscosidade da fração orgânica, adicionou-se a essa fase 50 mL de diclorometano grau UV/HPLC (99,9% de pureza, Vetec). Os produtos obtidos foram

armazenados em geladeira em temperatura inferior a -5 °C, para posterior etapa de extração e análise cromatográfica.

4.1.5 LIMPEZA DE VIDRARIAS

As vidrarias utilizadas neste trabalho foram limpas com solução aquosa de hidróxido de sódio, 99,99% (Synth), na concentração de 1 mol L⁻¹ seguidas de água corrente e sabão Extran neutro, 30% (Merck). Ao final foram enxaguadas com água deionizada por sistema de purificação de osmose reversa GC-200 (Gehaka). Os materiais não volumétricos, que após a lavagem descrita acima, ainda apresentaram resíduos de queima foram aquecidos em forno mufla a uma temperatura de 650 °C por um período de 6 horas.

4.1.6 RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

Para o cálculo de rendimento dos produtos finais (biocarvão, fração aquosa e fração orgânica do bio-óleo e os gases não condensáveis) levou-se em consideração a massa inicial de erva-mate inserida no forno no início do processo e a massa dos produtos finais obtidos. Os produtos finais foram pesados nos frascos coletores e o peso foi corrigido pela diferença da massa do frasco antes e depois do procedimento de pirólise. Os cálculos de rendimentos estão apresentados nas Equações de 1, 2, 3 e 4, adaptadas de OCAMPOS, 2018.

$$\text{Rendimento do bio-óleo (\% m/m)} = (\text{ML} / \text{MB}) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Rendimento da fração orgânica (\% m/m)} = (\text{MA} / \text{MB}) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{Rendimento da fração aquosa (\% m/m)} = [(\text{ML} - \text{MA}) / \text{MB (g)}] \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{Rendimento do biocarvão (\%m/m)} = (\text{MC} / \text{MB}) \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

ML = Massa do bio-óleo

MB = Massa da biomassa

MA = Massa da fase orgânica

MC = Massa de biocarvão

4.2. BIO-ÓLEO

4.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES

Para a identificação dos componentes da fase aquosa e da fase orgânica do bio-óleo, utilizou-se como referência para o cálculo do índices de retenção com programação linear de temperatura (*Linear Temperature Programmed Retention Indexes*, LTPRI) solução padrão constituído por uma mistura de hidrocarbonetos saturados (C₈- C₂₀) dissolvidos em hexano na concentração de 40 µg mL⁻¹ (Sigma-Aldrich, EUA, 04070- 1mL Envase, lote BCBS0046V0).

Para o preparo da solução estoque, transferiu-se 1 mL do padrão para um balão volumétrico de 10 mL seguidos da adição de diclorometano grau UV/HPLC (99.9 % de pureza, Vetec). A solução resultante apresentou concentração igual a 4 µg mL⁻¹ armazenada em frasco âmbar e armazenada em freezer a temperatura de -20 °C.

4.2.2 PREPARO DA AMOSTRA E ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Em um balão volumétrico de 5 mL pesou-se cerca de 0,500 g do extrato das frações do bio-óleo concentrado utilizando uma balança analítica XT 220A (Precisa), seguido da adição de diclorometano grau UV/HPLC (99,9 % de pureza, Vetec) até o menisco. Utilizou-se um filtro de seringa 25 mm x 0,45µm (Agilent) para filtrar a amostra antes de seguir com a amostra para a análise cromatográfica.

Para análise cromatográfica, utilizou-se um cromatógrafo a gás, GC-2010 equipado com um injetor automático, hifenado a um espectrômetro detector de massas, QP- 2010 *Plus*, ambos da Shimadzu (Japão). O sistema conta com técnica de ionização por impacto de elétrons (E.I) e um processador de dados CGMS*solution* com biblioteca espectral NIST versão 8.0. Os parâmetros cromatográficos utilizados neste trabalho foram adaptados de Souza (2005), conforme descritos a seguir: a separação cromatográfica foi realizada com coluna capilar de baixo sangramento SLB- 5MS (Supelco), com fase estacionária 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano, de 30 metros de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 µm. A injeção da amostra foi em modo automático com volume de 1µL e *Split* de 50:1. Hélio de alta pureza (99,9999%, White Martins) foi usado como gás de arraste num fluxo inicial de 1,7 mL min⁻¹ e com fluxo final de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 280 °C. A temperatura inicial do forno foi de 60 °C e mantida por 1 minuto, seguida de aumento até 280 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, permanecendo em isoterma por 15

minutos. A temperatura de interface foi mantida constante a 280 °C. O Espectrômetro de Massa operou em modo de aquisição *full scan*, com seleção de massas de 45 a 500 u. A energia de ionização foi de 70 eV e o corte de solvente foi de 4 minutos.

4.2.3 IDENTIFICAÇÃO E SEMIQUANTIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS PRESENTES NO BIO-ÓLEO

A identificação dos compostos presentes nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo, foi feita por meio da comparação dos espectros de massa com um banco de dados comercial (NIST 8.0), e dos valores de LTPRI obtidos para os analitos com os dados disponíveis na literatura.

O LTPRI, como o nome descreve, é utilizado quando a corrida cromatográfica é realizada com programação linear de temperatura. Esse índice foi apresentado pela primeira vez por Van Den Dool e Kratz em 1963, e, por esse motivo também é conhecido por índice de Van Den Dool e Kratz (MÜHLEN, 2009).

Para os cálculos dos LTPRI realizou-se a análise da solução padrão de hidrocarbonetos saturados C₈-C₂₀ nas mesmas condições cromatográficas que as amostras do bio-óleo. Para este trabalho foi aplicado o modelo de cálculo do índice de retenção de Van Dool e Kratz, descrito a seguir.

$$\text{LTPRI} = 100_Z + 100 [t_{R(X)} - t_{R(Z)} / t_{R(Z+1)} - t_{R(Z)}] \quad (\text{Eq.5})$$

Onde:

Z = número de átomos de carbono do alcano que elui antes do analito.

$t_{R(X)}$ = tempo de retenção do analito.

$t_{R(Z)}$ = tempo de retenção do alcano que elui antes do analito.

$t_{R(Z+1)}$ = tempo de retenção do alcano que elui depois do analito.

Uma diferença não maior de ± 20 unidades entre o LTPRI calculado e os valores relatados na literatura e um índice de similaridade superior a 70 % nos espectros de massa, foram consideradas aceitáveis para a identificação dos compostos (POLIDORO et al., 2018).

A normalização externa foi empregada para determinar as quantidades relativas dos compostos individuais nas frações do bio-óleo. Esse método trabalha com relação percentual de áreas, toma-se a área do composto de interesse em relação ao somatório total das áreas do

cromatograma, multiplicado por 100, desconsiderando a área correspondente ao solvente, ($\% = \text{área}_{\text{interesse}} / \text{área}_{\text{total}} \times 100$). Como essa técnica não permite obter um valor exato da concentração real dos analitos na amostra, denomina-se análise semiquantitativa, sendo o método mais difundido na literatura para a análise de amostras de bio-óleo (LAZZARI, 2019).

4.2.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Com o intuito de verificar possíveis similaridades e discrepâncias entre as frações de bio-óleo obtidas em diferentes condições de temperatura, levando em consideração a porcentagem de área relativa dos picos cromatográficos, foi aplicado a matriz de dados, a Análise de Componentes Principais (PCA- do inglês *Principal Component Analysis*) e a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA- do inglês *Hierarchical Clusters Analysis*) para o que reconhecimento de padrões não supervisionadas, que tem por objetivo verificar a formação natural de conjuntos de amostras similares, ou agrupamentos (CORREIA & FERREIRA, 2007).

Considerando que a PCA é uma técnica quimiométrica bem conhecida de análise multivariada, que torna mais fácil visualizar as tendências de agrupamento entre as amostras, usando toda a informação contida em um grande número de variáveis. Esta ferramenta foi utilizada para avaliar as tendências de agrupamentos entre as frações orgânicas e aquosas obtidas em diferentes condições de temperatura. Enquanto que o HCA é uma ferramenta estatística de determinação de agrupamentos de amostras com base na similaridade das mesmas, medindo as distâncias entre todos os pares possíveis de amostras no espaço dimensional. (MESQUITA, 2016).

A matriz de dados contendo as porcentagens de áreas relativas dos picos cromatográficos das frações orgânicas e aquosas do bio-óleo, foi tratada através do pacote estatístico MetaboAnalyst versão 4.0 mantida pela Xia Lab na McGill University. Para a análise multivariada o pré-processamento utilizado sobre as variáveis foi a centralização na média e para a análise de agrupamentos hierárquicos utilizou-se a medida de distância Euclidiana com método de conexão incremental.

4.3 BIOCARVÃO

O produto sólido obtido através do processo de pirólise, denominado de biocarvão, foi obtido em três condições de temperatura final. Os biocarvões obtidos nas temperaturas finais de 450, 550 e 650 °C foram nominados de B450, B550 e B650, respectivamente. Com a intenção de realizar uma comparação, testes foram feitos empregando uma amostra de carvão ativado comercial, que foi nomeada de CACOM. Todas as amostras foram peneiradas utilizando um tamizador mecânico equipado com peneiras com abertura entre 0,5 – 0,1 mm e armazenadas em tubetes de polietileno sob dessecador a pressão reduzida.

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

4.3.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As condições utilizadas para determinar o perfil térmico dos biocarvões foram os mesmos descritos no item 4.1.2. As análises foram realizadas utilizando uma termobalança TA Instruments, modelo TGA Q50, cadinhos de platina (Pt) como porta amostra, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) e ar sintético, com fluxo de 100 mL por minuto, variando de 30 até 900 °C, à uma razão de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV-EDX)

As estruturas dos materiais foram caracterizadas pelo uso do MEV, realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo JEOL JSM-6380LV equipado com um sistema de EDX (Thermo Noran System Six). As composições atômicas apresentadas, obtidas pela análise de EDX, representam a média de três medições diferentes na mesma amostra. Uma voltagem de aceleração de 15.0 kV foi aplicada e a faixa de magnificação utilizada durante a análise foi de 1.000x. Previamente as amostras foram suportadas em fita de carbono e passaram por um processo de metalização com ouro, a fim de se obter boa condutividade elétrica superficial.

4.3.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os padrões de difração de raios X foram coletados utilizando um difratômetro Shimadzu LabX XRD-600 com um monocromador de grafite, operando a 40 kV e 30 mA e radiação Cu Ka ($\lambda = 0,1542$ nm), operados na faixa de 5 a 80° (2 θ) e velocidade de varredura a 2° min⁻¹.

A distância interplanar entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada pode ser determinada seguindo a Lei de Bragg, descrita a seguir:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq.6})$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética e d é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada (WARREN, 1990). Assim conhecendo o comprimento de onda dos raio X, é possível determinar os espaçamentos interplanares e eventualmente identificar os planos que causam difração. Além disso, essa técnica permite determinar o tamanho médio dos cristais em um material (D) a partir da equação de Scherrer (LANGFORD & WILSON, 1978). A equação pode ser descrita a seguir:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq.7})$$

Onde, K é a constante de proporcionalidade e β (em graus) é o alargamento da linha de difração medida na meia altura de sua intensidade máxima, em radianos. A constante K , adimensional, é uma função da forma geométrica do cristalito, que quando é desconhecida, admite-se valor de 0,9, correspondente a geometria esférica (PALMA et al., 2012).

4.3.1.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro modelo BOMEM Hartman e Braun MB-Séries, na janela espectral de 4000 até 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, acumulação de 12 ciclos e velocidade de varredura de 0,2 cm s⁻¹. As amostras de biocarvão e carvão comercial foram homogeneizadas com brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico em um almofariz e posteriormente compactadas na forma de pastilhas com uma prensa mecânica.

4.3.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Para o estudo da capacidade de adsorção do corante azul de metileno sobre os biocarvões, preparou-se uma solução padrão de azul de metileno, na concentração de 1000,0 mg L⁻¹, seguido da construção da curva analítica de calibração no intervalo de 0,0 - 8,0 mg L⁻¹.

Na obtenção das isotermas de adsorção em fase líquida, 0,1 g das amostras B450, B550, B650 e CACOM foram deixadas em contato com 20,0 mL das soluções do corante azul de metileno em diferentes concentrações (10-500 mg L⁻¹), em pH 10, preparadas a partir da diluição da solução estoque. Os testes foram realizados em erlenmeyer de 250 mL, cobertos com papel alumínio, com o intuito de evitar a fotodegradação do corante, em incubadora com agitação orbital *Shaker* Tecnal- modelo TE 420, sob agitação constante de 120 rpm a temperatura de 30 °C, por um período de 120 minutos.

Em seguida, o material foi filtrado utilizando filtros de seringa 25 mm x 0,45µm (Agilent) e a concentração remanescente do adsorvato, corante azul de metileno, foi determinada por um espectrofotômetro T80+ UV/VIS (PG *Instruments*), no comprimento de onda máximo de absorbância de 645 nm.

A quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente Q_{eq} (mg g⁻¹) foi calculada utilizando a Equação 8:

$$Q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) V}{m} \quad (\text{Eq.8})$$

Em que C_o (mg L⁻¹) representa a concentração inicial do adsorvato;

C_{eq} (mg L⁻¹) representa a concentração no equilíbrio do adsorvato;

V (L) corresponde ao volume do adsorvato;

m (g) representa a massa do material adsorvente.

Os resultados obtidos no processo de adsorção foram ajustados aos modelos das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin.

4.3.2.1 MODELO DE LANGMUIR

A equação de Langmuir inicialmente foi desenvolvida para descrever a adsorção de gases em superfícies homogêneas (LANGMUIR, 1918). Este modelo está baseado nos seguintes pressupostos: a adsorção ocorre em monocamada, os sítios de adsorção são homogêneos e a afinidade iônica é independente da quantidade de material adsorvida (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006).

O modelo de Langmuir pode ser descrito pela Equação 9.

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{(1 + K_L \cdot C_{eq})} \quad (\text{Eq.9})$$

Em que Q_{eq} é a unidade adsorvida (mg g^{-1}) para uma dada concentração do adsorvato, Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), C_{eq} é a concentração do adsorvato após ter atingindo o equilíbrio (mg L^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir e indica a energia de ligação das espécies na superfície (SHEIKHHOSSEINI et al., 2013).

4.3.2.2 MODELO DE FREUNDLICH

O modelo de Freundlich é comumente empregado para descrever processos de adsorção que ocorrem em multicamadas, por assumir a existência de superfícies heterogêneas (SHEN et al., 2016).

A Equação 10 descreve o comportamento da isoterma de Freundlich.

$$Q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^{(1/n)} \quad (\text{Eq.10})$$

Em que Q_{eq} é a quantidade adsorvida, C_{eq} a concentração de equilíbrio, K_f é a constante de Freundlich, relacionada a capacidade adsorvativa e $1/n$ mede a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície. Para $n=1$ a equação assume a forma linear e n superiores a 1 indicam sítios de adsorção mais heterogêneos (SPARKS, 2002).

4.3.2.3 MODELO DE TEMKIN

Esta isoterma assume que o calor de adsorção das espécies químicas na monocamada diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato e que o processo de adsorção é caracterizado por uma distribuição uniforme de energias de ligação (KUNDU E GUPTA, 2006; SHRIVASTAVA et al., 2015). A isoterma de Temkin é descrita pela Equação 11.

$$qe = \beta \ln(KtCe) \quad (\text{Eq.11})$$

Em que $\beta = RT/b$ é um fator relacionado ao calor de adsorção, b a variação na energia de adsorção (J mol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T a temperatura (K) e Kt é a constante de equilíbrio de ligação (L mg^{-1}).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

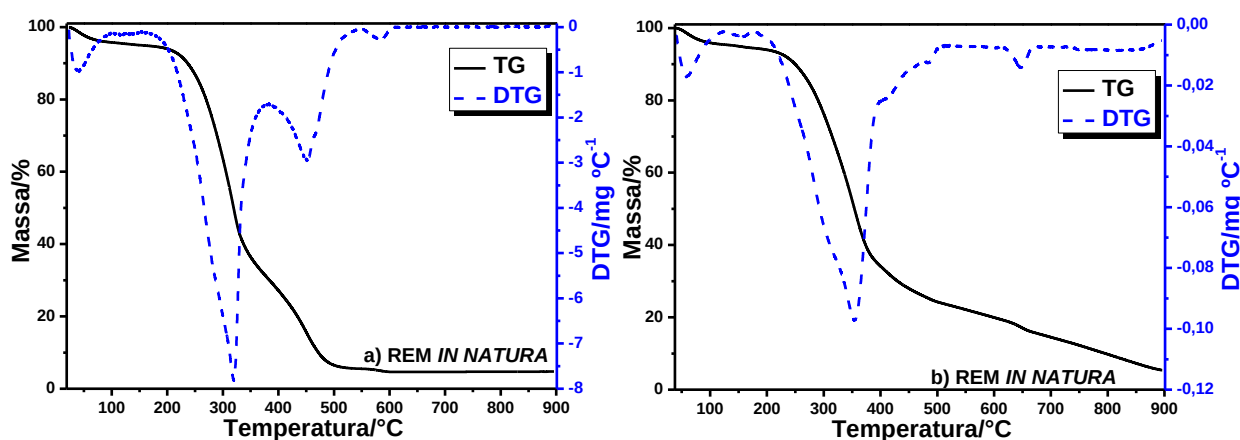
5.1- BIOMASSA

5.1.1 ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA DO REM

O comportamento da degradação térmica do REM foi observado por meio de análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio (inerte) e atmosfera de ar sintético (oxidante). As curvas TG/DTG são mostradas na Figura 8.

Nas curvas TG/DTG obtidas em atmosfera oxidante, observa-se 4 eventos relacionados a perdas de massa. O primeiro evento, ocorre entre 23-100 °C e gera uma perda de 4,0 % em massa. O segundo evento gera a maior perda, equivalente a 64,2 % e ocorre entre 170-380 °C. Em seguida, no terceiro evento, observa-se uma perda de aproximadamente 21,5 %, que ocorre entre 400-540 °C. Por último, o quarto evento ocorre em uma faixa de temperatura de 550- 610 °C e gera uma perda correspondente a 0,86 %. O teor de cinzas obtidos a 895 °C correspondem a 4,75%.

Figura 8: Curvas TG/DTG: a) REM. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica (50% N₂+ 50% ar sintético-oxidante) = 100 mL min⁻¹ e b) REM. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica (N₂ inerte) = 100 mL min⁻¹.



Fonte: Autoria própria (2021)

As curvas TG/DTG obtidas em atmosfera inerte, assim como na atmosfera oxidante, apresenta 4 eventos distintos de perda de massa. O primeiro evento ocorre em uma faixa inferior a 120 °C, com perda de massa correspondente à 4,52%. O segundo evento corresponde a perda de 1,03% em massa e ocorre em uma faixa de temperatura de 120-175 °C. No terceiro evento, 178-500 °C, observa-se a maior perda, correspondente a 70,19 %. Por último, entre 614 -671°C, ocorre uma perda de 3,5 %. O teor de carbono fixo obtido a 895 °C foi de 5,37%.

As perdas ocorridas no primeiro e segundo evento (máximas de 39,1 °C e 155,0 °C) para as amostras analisadas em atmosfera de N₂ e para o primeiro evento (máxima de 39,0 °C) na amostra analisada em atmosfera oxidante, deve-se principalmente pela perda de umidade (MANARA et al., 2014). Água livre e água ligada são dois tipos de água distribuídas na biomassa. A água ligada tem uma forte interação com os materiais, enquanto que a água livre tem uma interação fraca. Ao aumentar a temperatura, a biomassa primeiro perde a água livre antes (em torno de 90 °C) e então a água ligada (água quimicamente adsorvida, -OH intermolecular) começa a evaporar (AMINI et al., 2019).

O terceiro evento observado em atmosfera inerte (máxima em 356,0 °C) e o segundo e terceiro evento observado em atmosfera oxidante (máxima em 320,0 °C e 452,0 °C, respectivamente) estão relacionados a degradação da hemicelulose, celulose e parte da lignina (MANARA et al., 2014). Este evento está associado a despolimerização térmica das hemicelulose, pectina, clivagem das ligações glicosídicas da celulose e lignina. A celulose é o composto mais termicamente estável do grupo dos carboidratos, decompondo-se a temperaturas maiores de 350 °C (HANSEN et al., 2019).

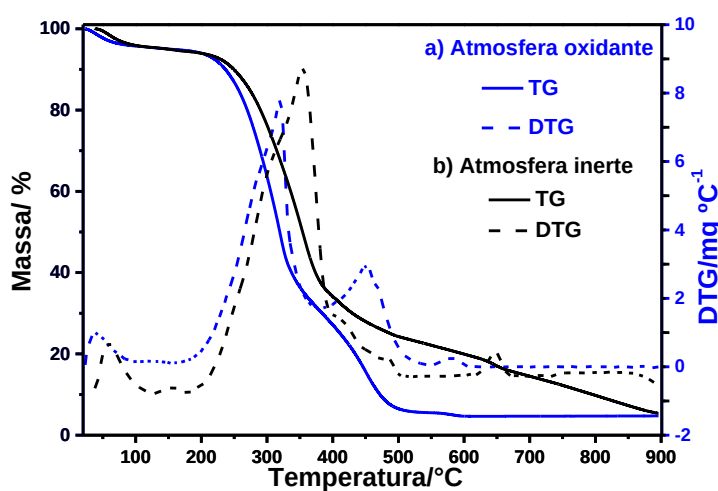
O quarto evento, com máxima de 650,0 °C para atmosfera inerte e 581,0 °C para atmosfera oxidante, deve-se a degradação da lignina, que ocorre em ampla faixa de temperatura, de 120 °C até 900 °C e está associada às fortes ligações químicas dos anéis aromáticos, com diversas ramificações que a lignina possui (FERNANDES et al., 2013).

Os resíduos de carvão que permaneceram a 900 °C, corresponde aos compostos não pirolisáveis, principalmente matéria inorgânica. (HANSEN et al., 2019). Geralmente, sob atmosfera de nitrogênio os componentes com estruturas aromáticas são estáveis até 600 °C e produzem alguns resíduos de carvão (GULLÓN et al., 2018), o que pode vir a justificar o maior teor de cinzas para a amostra sob esse tipo de atmosfera.

A Figura 9, compara as curvas de TG/DTG obtidas para as amostras de REM em atmosfera oxidante e inerte. Nota-se que na atmosfera oxidante houve um deslocamento das curvas para temperaturas mais baixas, o que pode ser atribuído a oxidação da matéria orgânica

(LIMA et al., 2014), indo de acordo com estudos prévios descritos na literatura, que relaciona a composição da atmosfera com o início e no andamento das reações de oxidação (IONASHIRO, 2004).

Figura 9: Curvas TG/DTG em diferentes atmosferas: a) REM. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vazão volumétrica ($50\%\text{ N}_2 + 50\%\text{ ar sintético-oxidante}$) = 100 mL min^{-1} e b) REM. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vazão volumétrica (N_2 inerte) = 100 mL min^{-1} .

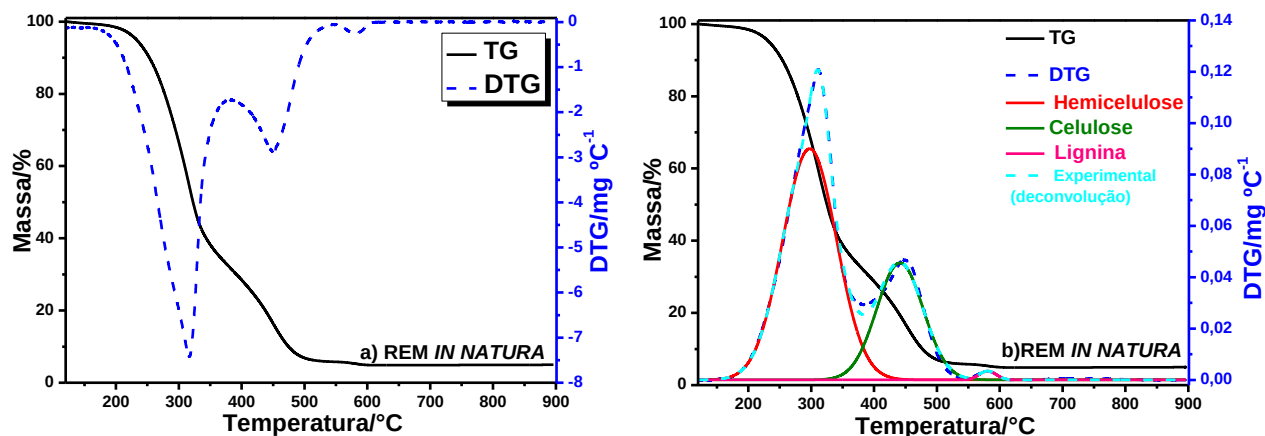


Fonte: Elaboração própria (2021)

As análises das curvas TG/DTG (deconvoluídas), em base seca do REM mostraram um perfil típico de degradação térmica de biomassa lignocelulósica (Figura 10). Observam-se duas regiões com uma grande perda de massa na faixa de $150\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuída à degradação dos compostos voláteis do REM levando à decomposição de $94,18\%$ da amostra. A degradação térmica da hemicelulose ocorre principalmente entre $150\text{--}440\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de celulose entre $326\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, além de lenta decomposição da lignina entre $550\text{--}610\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Observando as temperaturas de decomposição, pode-se sugerir que a biomassa oriunda dos REM é composta principalmente por celulose e hemicelulose. Assim como relatado por PRIMAZ et al., (2018), em biomassa constituída por pó de café usado. O alto teor de voláteis e semivoláteis é um indicativo de que a biomassa pode ser fonte de orgânicos leves, com considerável importância tecnológica, o que também se faz presente para as amostras de REM.

Figura 10: Curvas TG/DTG: a) REM e b) REM (deconvolução da curva DTG). Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica (N₂ - inerte) = 100 mL min⁻¹.



Fonte: Autoria própria (2021)

Com base nesses resultados, as temperaturas finais de pirólise foram estabelecidas em 450, 550 e 650 °C.

As faixas de temperatura obtidas para os REM estão de acordo com outros trabalhos da literatura que investigaram o perfil térmico da erva-mate sob atmosfera oxidante. A Tabela 1 apresenta a comparação entre as faixas de temperatura obtidas neste trabalho e as faixas de temperatura obtidas por Sapelini (2017), no estudo da potencialidade energética de REM em uma indústria de extratos e aromas.

Tabela 1: Comparação entre estágios de degradação térmica para amostra de erva-mate sob atmosfera oxidante

Estágio	Faixa de Temperatura (°C)	
	Sapelini (2017)	Este trabalho
I	30 - 150	30 - 150
II	200 - 390	200 - 380
III	440 - 540	400 - 540
IV	-	550 - 600

Fonte: Elaboração própria (2020)

5.1.2 RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

O rendimento do biocarvão e do bio-óleo foi obtido por pesagem e a dos gases não condensáveis foi estimada por diferença. A Tabela 2 apresenta os produtos de pirólise dos REM e seus respectivos rendimentos em função da temperatura final.

Tabela 2: Rendimento dos produtos de pirólise dos REM (*Ilex paraguariensis*) expressos em porcentagem de massa em três programações de temperatura.

Frações	Condição de Temperatura					
	450 °C		550 °C		650 °C	
Gases não condensáveis	33,07 %		28,48 %		16,77 %	
Biocarvão	33,87 %		28,37 %		24,35 %	
Bio-óleo (total)	33,06 %		43,15 %		58,88 %	
Bio-óleo (frações)	Aquosa Orgânica		Aquosa Orgânica		Aquosa Orgânica	
	25,55 %	7,51 %	31,25 %	11,90 %	43,78 %	15,10 %

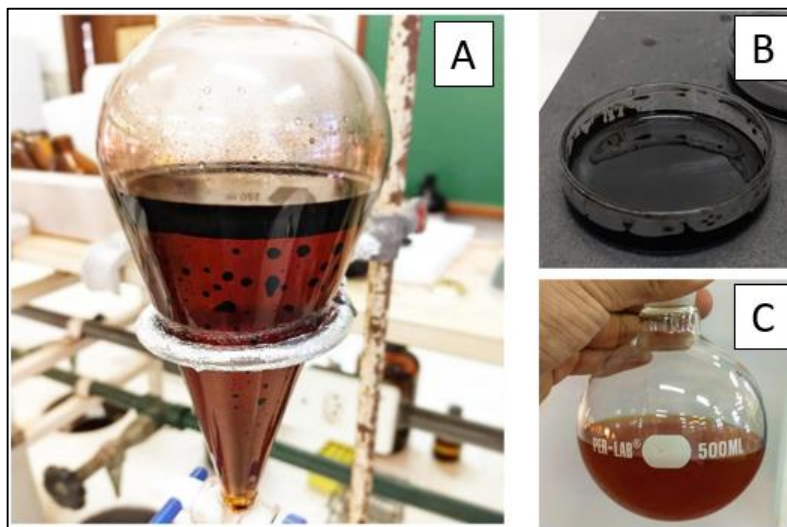
Fonte: Elaboração própria (2020)

A proporção entre carvão, bio-óleo e gases não condensáveis podem ser variados de acordo com os parâmetros taxa de aquecimento, fluxo de gás, pressão, tamanho das partículas e tempo de permanência da biomassa no reator (BRIDGWATER, 2012). O estudo dos efeitos destes parâmetros é importante para determinar rendimentos dos produtos desejados e evitar reações secundárias (VAN DE VELDEN et al., 2010).

Observa-se que o tratamento térmico do material feito a 650 °C produziu maiores rendimentos de bio-óleo (58,88 % da massa de biomassa) e consequentemente menor rendimento de produtos sólidos e gases não condensáveis. O maior rendimento de bio-óleo na condição de 650 °C está de acordo com as curvas de TG/DTG apresentadas na Figura 10, pois nota-se nessas curvas de TG/DTG que o último evento de perda de massa para os REM, ocorre justamente na faixa de temperatura utilizada na etapa final da pirólise (610-660 °C). O acréscimo da temperatura direciona o rendimento para a produção de bio-óleo, visto que a energia extra disponível, favorece a quebra das ligações na biomassa aumentando as reações de craqueamento secundárias (GUEDES et al., 2018; CHEN et al., 2015). Em consequência, o rendimento de biocarvão diminuiu com o aumento da temperatura.

O bio-óleo, uma mistura complexa de compostos orgânicos, apresentou uma coloração marrom com duas fases distintas, sendo a fase superior denominada fração orgânica e a fase inferior como fração aquosa, conforme apresentado na Figura 11.

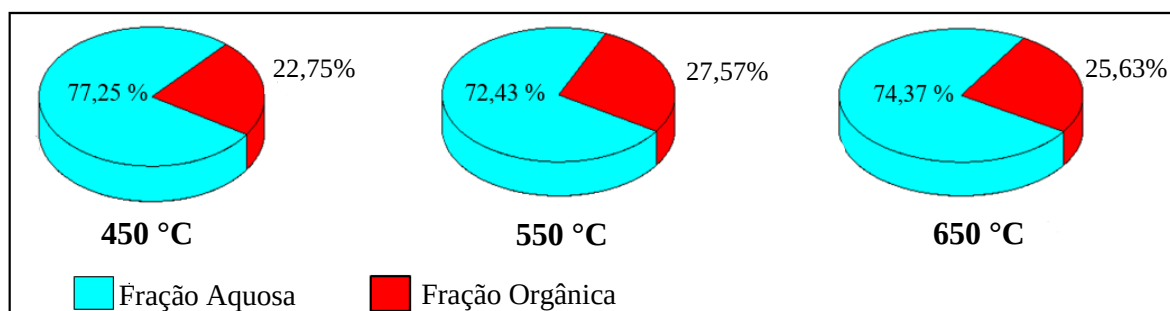
Figura 11: Bio-óleo obtido através da pirólise de REM. (A) Fase orgânica e fase aquosa separadas em um funil de separação; (B) fase orgânica isolada; (C) fase aquosa isolada.



Fonte: Elaboração própria (2020)

A fração aquosa é oriunda da desidratação da biomassa durante o processo de pirólise e consiste principalmente de compostos derivados dos hidratos de carbono. A quantidade de fase aquosa formada depende da umidade inicial da matéria-prima e das condições de pirólise (MACIEL, 2011). Observa-se no bio-óleo, que a fração aquosa apresenta maior proporção que a fração orgânica, sendo o bio-óleo obtido na condição de 450 °C o que apresentou maior proporção de fase aquosa em relação a fase orgânica, totalizando 77,2 % em massa de todo o bio-óleo obtido. O gráfico, Figura 12, demonstra as frações orgânicas e aquosas obtidas em cada condição de temperatura.

Figura 12: Distribuição das frações orgânicas e aquosas no bio-óleo obtido através da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura.



Fonte: Elaboração própria (2020)

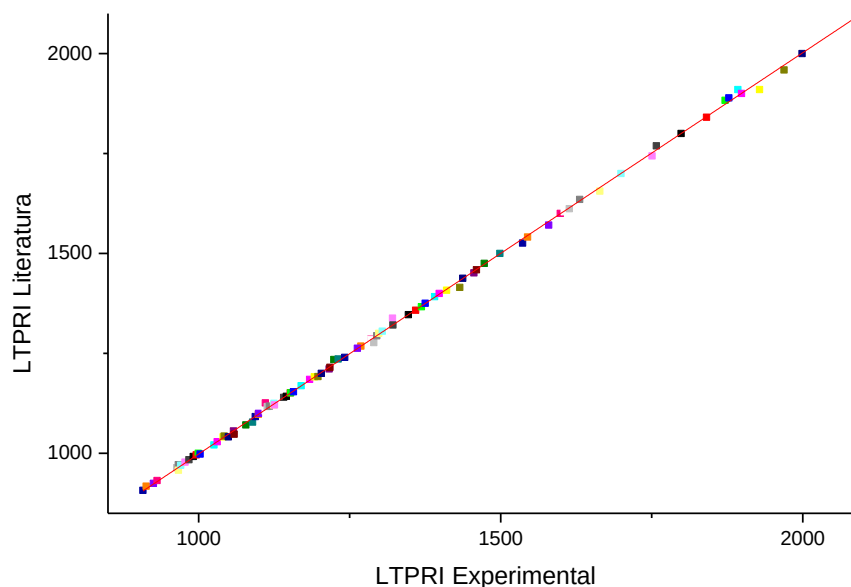
5.2 BIO-ÓLEO

5.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

A composição do bio-óleo varia e depende da taxa de aquecimento, temperatura e natureza da matéria-prima usada na pirólise, cuja proporção dos componentes também é dependente das condições da matéria-prima (MATHEW et al., 2015). O bio-óleo obtido, logo após ser resfriado, apresentou duas fases distintas e foram analisadas separadamente. Os compostos foram identificados usando a combinação da similaridade dos seus espectros de massa com os da biblioteca NIST e LTPRI e classificados nas seguintes classes químicas: álcool, composto nitrogenado (N composto), cetona, fenol, ácido carboxílico (ácido), hidrocarboneto aromático (HC aromático), hidrocarboneto saturado (HC saturado), hidrocarboneto insaturado (HC insaturado), éster e outros, que correspondem a furanos, terpenos, sesquiterpenos e triterpenos.

Os valores de Δ LTPRI apresentaram uma média de 4,14 unidades (valor absoluto), indicando uma boa correspondência entre os LTPRI obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura. Além disso, ao traçar ambos os valores de LTPRI (experimental e literatura) em um gráfico (Figura 13), a função de regressão linear simples apresentou uma inclinação da reta (*slope*) de 1,00381, e um coeficiente linear de -5,548 e o valor obtido para coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,99969.

Figura 13: Gráfico de dispersão - LTPRI da literatura *versus* LTPRI experimental com regressão linear simples das substâncias identificadas nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo obtido (99 pontos) a partir do REM.



Fonte: Elaboração própria (2020)

5.2.2 FRAÇÃO AQUOSA

Na fração aquosa obtida a 450 °C as seguintes variedades de compostos foram identificadas: um álcool (1,11 %), sete compostos nitrogenados (15,72 %), três cetonas (6,21 %), dezessete fenóis (58,07 %), dois ésteres (1,61 %) e um composto classificado como “outro” (0,5 %).

Na fração aquosa obtida a 550 °C identificou-se: um álcool (2,17 %), seis compostos nitrogenados (17,45 %), quatro cetonas (8,26%), dezesseis fenóis (50,42 %) e dois ésteres (2,01 %).

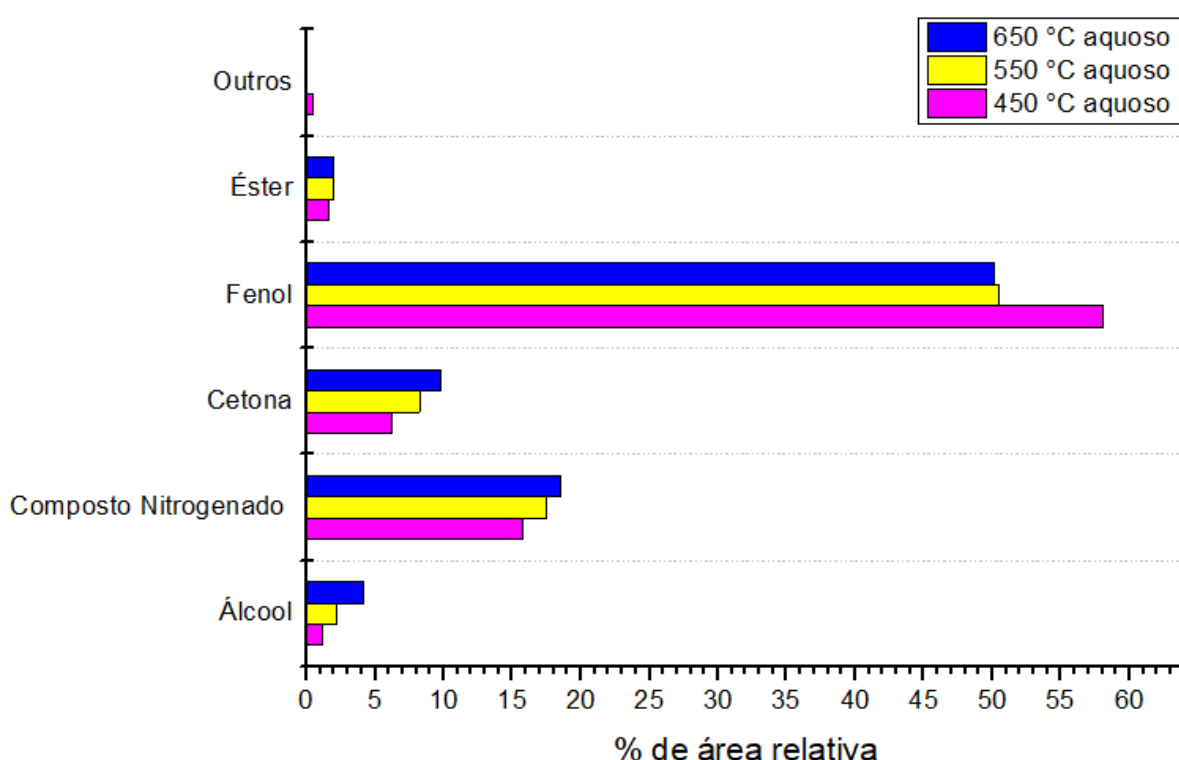
Por último, na fração aquosa obtida a 650 °C foram identificados: dois álcoois (4,16%), seis compostos nitrogenados (18,55 %), quatro cetonas (9,76 %), quinze fenóis (50,16 %) e dois ésteres (2%).

A classe dos fenóis é a mais abundante em termos de porcentagem de área relativa, esses compostos são derivados da degradação térmica da lignina, as clivagens das ligações O-C dos anéis constituintes da lignina são responsáveis pela formação de radicais livres, formadores de compostos oxigenados, e compostos fenólicos (DERMIBAS, 2000). Os compostos majoritários

para essa classe foram o siringol (27), 3-metoxicatecol (21), catecol (17) e a hidroquinona (18), sendo que esta última substância foi detectada somente na fração obtida na condição de 450 °C.

Os resultados da análise qualitativa e semiquantitativa das classes dos compostos identificados nesta fração, são mostrados na Figura 14.

Figura 14: Distribuição semiquantitativa das classes químicas de compostos em termos de porcentagem de área relativa dos picos cromatográficos, obtidos na análise CG-EM para as frações aquosas de bio-óleo, oriundas da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura.



Fonte: Elaboração própria (2020)

Os fenóis e derivados de fenóis podem ser usados como aditivos em alimentos e combustíveis, precursores de produtos químicos (pesticidas, tintas e produtos farmacêuticos), na indústria de resinas e na indústria de couros, no processo de curtimento (POLIDORO et al., 2018).

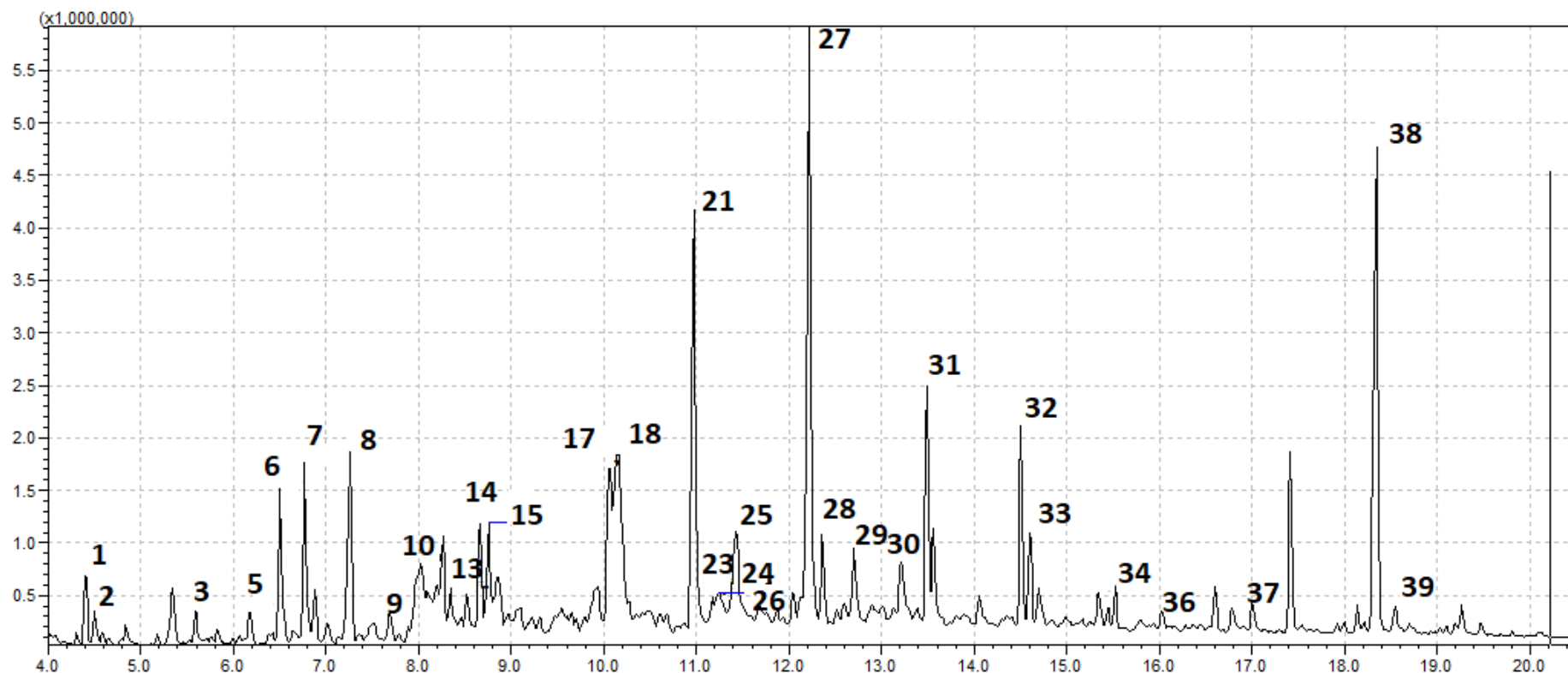
O trabalho desenvolvido por Gullón e colaboradores (2018) detectou a hidroquinona em quantidades significativas nos extratos de REM analisadas pelo método de pirólise acoplada a cromatografia em fase gasosa e a espectrometria de massas (Pi-CG/EM), sugerindo estudos para afirmar se a hidroquinona é derivada da arbutina, visto que a arbutina trata-se de uma

hidroquinona glicosilada que foi detectada em diferentes espécies de *Ilex*. (GULLÓN et al., 2018).

Os cromatogramas de íons totais (CG/EM-SCAN), apresentados nas Figuras 15, 16 e 17, correspondem as frações aquosas obtidos nas condições de temperatura de 450 °C, 550 °C e 650 °C, respectivamente. O maior pico observado corresponde ao siringol (27), ao qual é relatado aplicação na indústria de aditivos e aromas para alimentos, seguido pelos picos correspondentes a cafeína (38) e 3-metoxicatecol (21).

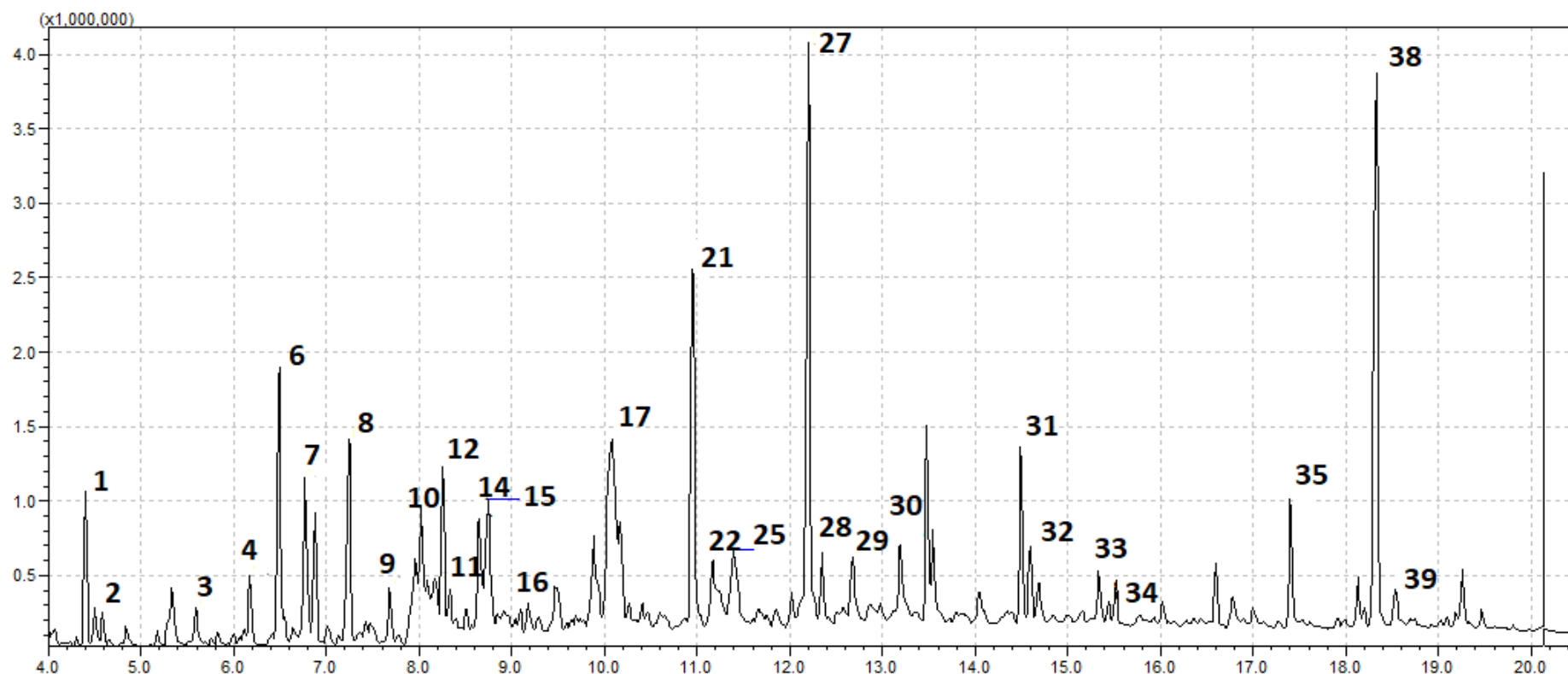
A cafeína é o composto majoritário pertencente a classe dos compostos nitrogenados, outros trabalhos identificaram a cafeína em quantidades significativas em amostras de bio-óleo a partir da borra residual do café (PRIMAZ, 2018; YANG et al., 2016), dos resíduos das peles de café (POLIDORO et al, 2018) e dos extratos de erva-mate (GULLÓN et al., 2018).

Figura 15: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) da fração aquosa do bio-óleo obtido na condição de 450 °C. (1) álcool furfurílico; (2) 3-metilpiridina; (3) 2,4-dimetilpiridina; (5) furan,2,5-dimetil; (6) fenol; (7) 3-metoxipiridina; (8) cicloteno; (9) 3,5-dimetil-1,2-ciclopentanediona; (10) m-cresol; (13) o-cloroanilina; (14) maltol; (15) 2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona; (17) catecol; (18) hidroquinona; (21) 3-metoxicatecol; (23) 4-etil-2-metoxifenol; (24) resorcinol; (25) 4-metilcatecol; (26) lepidina; (27) siringol; (28) 3,4-dimetoxifenol; (29) 4-etilcatecol; (30) 3-hidroxibenzoato de metila; (31) 2,6-dimetoxi-4-metilfenol; (32) 5-terc-butilpirgalol; (33) 4-hidroxi-3-metoxifenilacetona; (34) ftalato de dietila; (36) zingerona; (37) acetoseringona; (38) cafeína; (39) teobromina.



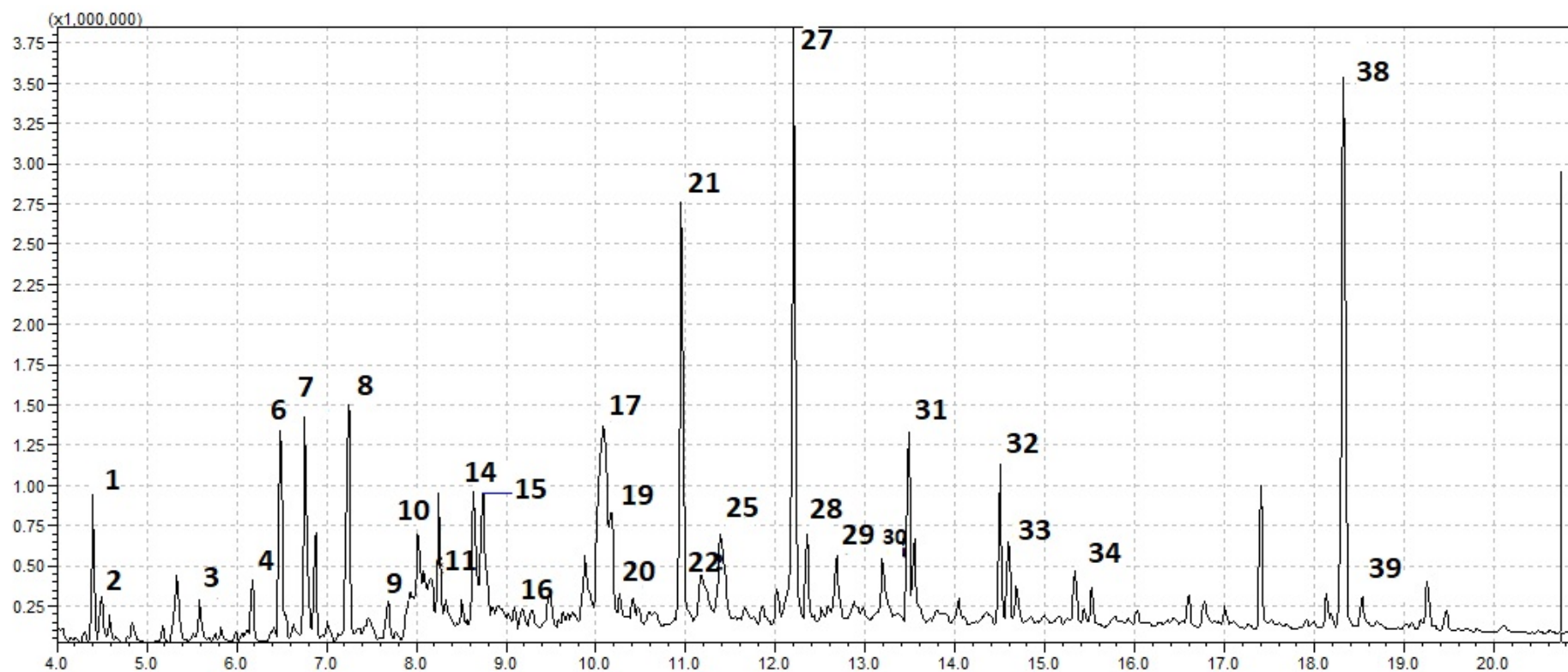
Fonte: Elaboração própria (2020)

Figura 16: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) da fração aquosa do bio-óleo obtido na condição de 550 °C. (1) álcool furfurílico; (2) 3-metilpiridina; (3) 2,4-dimetilpiridina; (4) 3-metil-2-ciclopentenona; (6) fenol; (7) 3-metoxipiridina; (8) cicloteno; (9) 3,5-dimetil-1,2-ciclopentanediona; (10) m-cresol; (11) 2-pirrolidinona; (12) guaiacol; (14) maltol; (15) 2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona; (16) 2,4-dimetilfenol; (17) catecol; (21) 3-metoxicatecol; (22) 4-etilguaiacol; (25) 4-Metilcatecol; (27) siringol; (28) 3,4-dimetoxifenol; (29) 4-etilcatecol; (30) 3-hidroxibenzoato de metila; (31) 2,6-dimetoxi-4-metilfenol; (32) 5-terc-butilpirgalol; (33) 4-hidroxi-3-metoxifenilacetona; (34) ftalato de dietila; (35) 4-álil-2,6-dimetoxifenol; (38) cafeína; (39) teobromina.



Fonte: Elaboração própria (2020)

Figura 17: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) da fração aquosa do bio-óleo obtido na condição de 650 °C. (1) álcool furfurílico; (2) 3-metilpiridina; (3) 2,4-dimetilpiridina; (4) 3-metil-2-ciclopentenona; (6) fenol; (7) 3-metoxipiridina; (8) cicloteno; (9) 3,5-dimetil-1,2-ciclopentanediona; (10) m-cresol; (11) 2-pirrolidinona; (14) maltol; (15) 2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona; (16) 2,4-dimetilfenol; (17) catecol; (19) (1S, 3R, 6R, 7R, 9R) -2,5,8-trioxatriciclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan-9-ol; (20) 4-metoxifenol; (21) 3-metoxicatecol; (22) 4-etilguaiacol; (25) 4-metilcatecol; (27) siringol; (28) 3,4-dimetoxifenol; (29) 4-etilcatecol; (30) 3-hidroxibenzoato de metila; (31) 2,6-dimetoxi-4-metilfenol; (32) 5-terc-butilpirgalol; (33) 4-hidroxi-3-metoxifenilacetona; (34) ftalato de dietila; (38) cafeína; (39) teobromina.



Fonte: Elaboração própria (2020)

A presença de substâncias como siringol e maltol sugere a aplicação dessa fração no setor alimentício, pois conferem o aroma defumado aos alimentos. Os derivados fenólicos siringol e guaiacol são as principais substâncias relatadas em conferir este aspecto aos alimentos, enquanto que os derivados do furano e do pirano suavizam o aroma (MATHEW et al., 2015).

A Tabela 3 apresenta os compostos identificados com as suas respectivas classes químicas, os tempos de retenção, a porcentagem de massa relativa (% MR), índices de retenção com programação linear de temperatura experimental ($LTPRI_{Exp}$), índices de retenção com programação linear de temperatura encontrados na literatura ($LTPRI_{Lit}$) além da diferença entre esses índices ($\Delta LTPRI = LTPRI_{Exp} - LTPRI_{Lit}$) para as frações aquosas obtidas nas condições de 450 °C, 550 °C e 650 °C. Embora as três amostras apresentem perfis cromatográficos semelhantes, elas se diferem basicamente com relação a composição de determinadas substâncias.

Tabela 3: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações aquosas de bio-óleo obtidas em diferentes condições de temperatura.

Continua.

N°	tR	Substância	Classe Química	% de área relativa			LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
				450 °C	550 °C	650 °C			
1	4.390	álcool furfurílico	Álcool	1.11	2.17	2.25	-	-	-
2	4.501	3-metilpiridina	N-composto	0.56	0.67	0.88	-	-	-
3	5.591	2,4-dimetilpiridina	N-composto	0.47	0.52	0.62	931,2	923	-0,76133
4	6.175	3-metil-2-ciclopentenona	Cetona	n.d	0.85	0.86	966,7	958	8,767372
5	6.180	furan, 2,5-dimetil	Outros	0.50	n.d	n.d	966,7	958	8,767372
6	6.503	fenol	Fenol	2.86	4.73	3.95	984,1	984	0,16918
7	6.771	3-metoxipiridina	N-composto	2.91	2.87	4.56	1002,5	998	4,515337
8	7.262	cicloteno	Cetona	4.20	3.64	4.71	1030,7	1029	1,797546
9	7.690	3,5-dimetil-1,2-diclopentanediona	Cetona	0.56	0.91	0.76	1058,8	1048	10,89571
10	8.023	m-cresol	Fenol	2.67	2.72	1.09	1078,1	1071	7,159509
11	8.187	2-pirrolidinona	N-composto	n.d	1.46	0.74	1089,3	1078	11,3865
12	8.257	guaiacol	Fenol	n.d	2.49	n.d	1093,7	1092	1,742331
13	8.525	o-cloroanilina	N-composto	0.44	n.d	n.d	1110,5	1126	-15,4095
14	8.663	maltol	Fenol	1.69	2.21	2.47	1117,1	1118	-0,86264
15	8.759	2-hidroxi-3-etil-2 -ciclopenten-1-ona	Cetona	1.45	2.86	3.43	1125,6	1121,2	4,409756
16	9.178	2,4-dimetilfenol	Fenol	n.d	0.68	0.80	1152,5	1151,4	1,128883
17	10.060	catecol	Fenol	3.93	7.72	9.63	1203,2	1200,1	3,174216
18	10.153	hidroquinona	Fenol	7.11	n.d	n.d	1216,0	1211	5,030014
19	10.173	(1S, 3R, 6R, 7R, 9R) -2,5,8-trioxatriciclo [4.2.1.03,7] nonan-9-ol	Álcool	n.d	n.d	1.91	1217,3	1215,3	2,09427
20	10.267	4-metoxifenol	Fenol	n.d	n.d	0.34	1223,8	1234,7	-10,8937

Continuação da Tabela 3: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações aquosas obtidas em diferentes condições de temperatura.

Conclusão.

Nº	tR	Substância	Classe Química	% de área relativa			LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	Δ LTPRI
				450 °C	550 °C	650 °C			
21	10.971	3-metoxicatecol	Fenol	9.01	6.49	8.47	1268,6	1268,2	0,422101
22	11.168	4-etilguaiaicol	Fenol	n.d	1.25	1.66	1285,2	1285,6	-0,33397
23	11.173	4-etil-2-metoxifenol	Fenol	0.66	n.d	n.d	1285,1	1284,9	0,229604
24	11.237	resorcinol	Fenol	1.36	n.d	n.d	1289,9	1277	12,97271
25	11.430	4-metilcatecol	Fenol	3.64	2.83	2.82	1294,8	1294	0,884038
26	11.673	lepidina	N-composto	0.29	n.d	n.d	1321,0	1338	-16,9359
27	12.220	siringol	Fenol	12.99	10.29	9.31	1359,2	1358	1,25656
28	12.363	3,4-dimetoxifenol	Fenol	1.55	1.05	1.46	1368,8	1366,7	2,104665
29	12.704	4-etilcatecol	Fenol	1.58	1.21	1.17	1390,8	1392	-1,18367
30	13.213	3-hidroxibenzoato de metila	Éster	0.98	1.23	1.15	1432,2	1415	17,25806
31	13.491	2,6-dimetoxi-4-metilfenol	Fenol	3.68	2.44	2.92	1455,6	1451,3	4,383564
32	14.506	5-terc-butilpirgalol	Fenol	3.03	2.72	2.63	1536,3	1526	10,35621
33	14.605	4-hidroxi-3-metoxifenilacetona	Fenol	1.59	1.25	1.44	1544,6	1541	3,689542
34	15.342	ftalato de dietila	Ester	0.63	0.78	0.85	1605,1	1604	1,150215
35	15.450	4-alil-2,6-dimetoxifenol	Fenol	n.d	0.34	n.d	1613,5	1612	1,562232
36	16.030	zingerona	Fenol	0.30	n.d	n.d	1664,2	1656	8,206009
37	17.006	acetoseringona	Fenol	0.42	n.d	n.d	1750,4	1744	6,496838
38	18.344	cafeína	N-composto	10.66	11.34	11.20	1871,4	1883	-11,5171
39	18.546	teobromina	N-composto	0.39	0.59	0.55	1892,6	1910	-17,3194

Nº = número; tR = tempo de retenção; n.d = não detectado; LTPRI_{Exp} = índices de retenção com programação linear de temperatura experimental; LTPRI_{Lit} = índices de retenção com programação linear de temperatura da literatura; Δ LTPRI = diferença entre LTPRI_{Exp} e LTPRI_{Lit}.

5.2.3 FRAÇÃO ORGÂNICA

Na fração orgânica obtida a 450 °C as seguintes variedades de compostos foram identificadas: três álcoois (1,08 %), dois compostos nitrogenados (0,94 %), seis cetonas (1,13 %), vinte e dois fenóis (32,87 %), dois ácidos carboxílicos (2,12 %), dezoito hidrocarbonetos aromáticos (13,32 %), dezesseis hidrocarbonetos saturados (11,18 %), quatro hidrocarbonetos insaturados (2,25 %), quatro ésteres (5,36 %) e cinco compostos classificado como “outros” (1,25 %).

Na fração orgânica obtida a 550 °C identificou-se: um álcool (0,46 %), quatro compostos nitrogenados (1,92 %), sete cetonas (2,55 %), vinte e três fenóis (25,08 %), cinco ácidos carboxílicos (6,9 %), quatorze hidrocarbonetos aromáticos (4,92 %), treze hidrocarbonetos saturados (5,24 %), dois hidrocarbonetos insaturados (0,65 %), sete ésteres (7,67 %) e 8 compostos classificado como “outros” (15,67 %).

Por último, na fração orgânica obtida a 650 °C foram identificados: um álcool (0,4 %), três compostos nitrogenados (1,4 %), sete cetonas (5,4 %), vinte e três fenóis (27,17 %), quatro ácidos carboxílicos (5,71 %), treze hidrocarbonetos aromáticos (7,00 %), dezoito hidrocarbonetos saturados (6,53 %), dois hidrocarbonetos insaturados (0,75 %), sete ésteres (7,07 %) e seis compostos classificado como “outros” (13,16 %). Esses dados são observados na Figura 18.

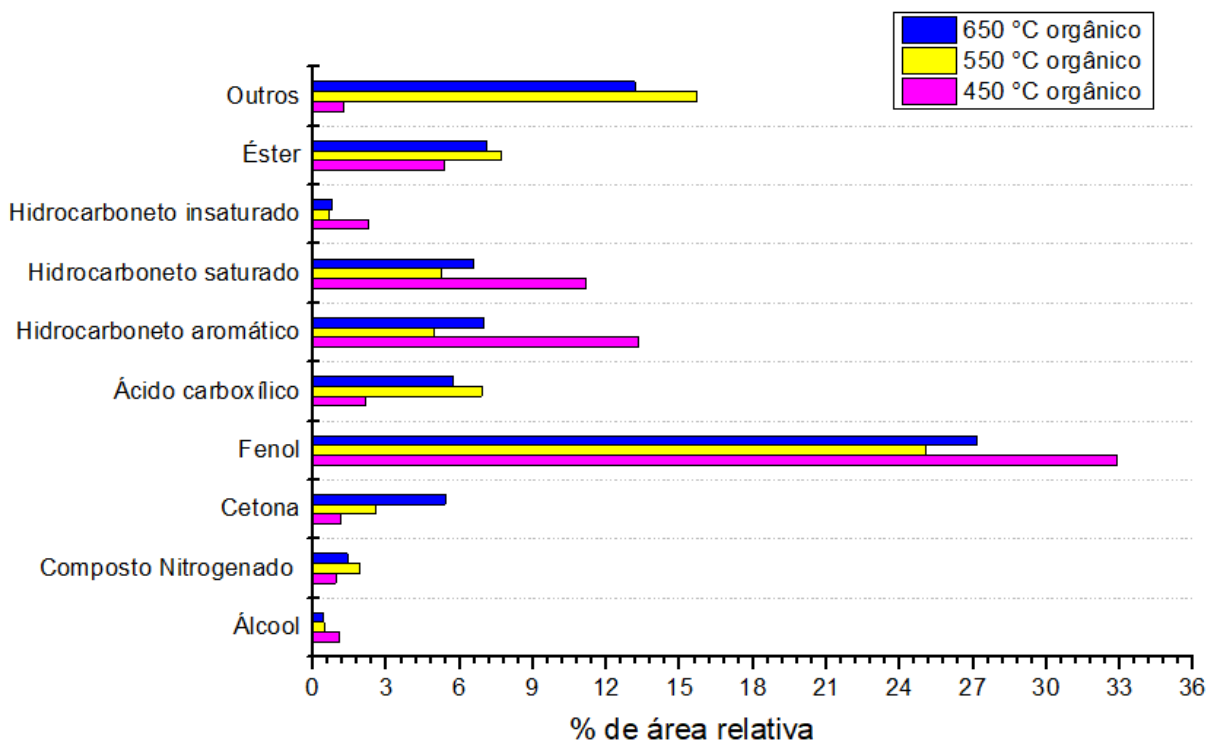
A classe química predominante na fração orgânica, independente da condição na qual foi realizada a pirólise, foram os fenóis (>25 % da área relativa dos picos cromatográficos) tendo como compostos majoritários o siringol (58), o m-cresol (29) e o fenol (18).

As classes químicas pertencentes a “outros”, que incluem os furanos, terpenos, sesquiterpenos e triterpenos apresentaram-se em maior proporção para as frações orgânicas obtidas nas condições de 650 °C e 550 °C por conta do 3-hidroxi-7-isopropenil-1,4a-dimetil-2,3,4,4a, 5,6,7,8-octa-hidro-2-naftalenil acetato (107) seguido pela Vitamina E (108).

Em seguida, observa-se em maior proporção a classe dos hidrocarbonetos aromáticos, dos hidrocarbonetos saturados e dos ésteres, se somados correspondem a 29,86 %, 17,83 % e 20,6 % da área relativa dos picos cromatográficos para as amostras obtidas a 450 °C, 550 °C e 650 °C, respectivamente.

Entre esses compostos, os hidrocarbonetos são compostos valiosos para a aplicação como combustíveis. Os hidrocarbonetos aromáticos, são extremamente importantes como produtos químicos industriais e aditivos em combustíveis visando aumentar o número de octanagem (POLIDORO, et al., 2018).

Figura 18: Distribuição semiquantitativa das classes químicas de compostos em termos de porcentagem de área relativa dos picos cromatográficos, obtidos na análise CG-EM para as frações orgânicas de bio-óleo, oriundas da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura.



Fonte: Elaboração própria (2020)

Os cromatogramas de íons totais (CG/EM-SCAN), apresentados na Figura 19, correspondem as frações orgânicas obtidos nas condições de temperatura de 450 °C, 550 °C e 650 °C, respectivamente.

A Tabela 4 apresenta os compostos identificados com as suas respectivas classes químicas, os tempos de retenção, a porcentagem de massa relativa (% MR), índices de retenção com programação linear de temperatura experimental ($LTPRI_{Exp}$), índices de retenção com programação linear de temperatura encontrados na literatura ($LTPRI_{Lit}$) além da diferença entre esses índices ($\Delta LTPRI = LTPRI_{Exp} - LTPRI_{Lit}$) para as frações orgânicas obtidas nas condições de 450 °C, 550 °C e 650 °C. (POLIDORO et al., 2018).

Tabela 4: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações orgânicas obtidas em diferentes condições de temperatura.

Continua

Nº	tR	Substância	Classe Química	% de área relativa			LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
				450 °C	550 °C	650 °C			
1	4.052	2,5 –dimetilfurano	Outros	n.d	n.d	0.28	-	-	-
2	4.057	ciclopentenona	Cetona	n.d	0.18	n.d	-	-	-
3	4.058	3-ciclopenteno-1-acetaldeído, 2-oxo	Ácido	0.14	n.d	n.d	-	-	-
4	4.176	ciclohexanona	Cetona	0.07	n.d	n.d	-	-	-
5	4.390	álcool 2-furfurílico	Álcool	0.20	0.46	0.40	-	-	-
6	4.493	etilbenzeno	HC Aromático	0.54	0.21	0.66	-	-	-
7	4.614	p-xileno	HC Aromático	0.61	0.34	0.67	-	-	-
8	4.939	1-nonanol	Álcool	0.32	n.d	n.d	-	-	-
9	5.001	o-xileno	HC Aromático	0.42	0.10	0.36	-	-	-
10	5.067	nonano	HC saturado	0.20	n.d	0.21	-	-	-
11	5.214	2-metilciclopentenona	Cetona	0.16	0.23	0.22	907,9	907,6	0,3758
12	5.292	2-acetilfurano	Outros	0.16	0.14	n.d	913,1	918	-4,8277
13	5.493	hexanoato de metila	Éster	0.24	n.d	n.d	925,2	925	0,2567
14	6.000	propilbenzeno	HC aromático	0.29	0.16	0.23	955,64	954	1,6495
15	6.136	3-etiltolueno	HC aromático	0.55	0.25	0.65	963,8	963,9	-0,0329
16	6.241	1,3,5-trimetilbenzeno	HC aromático	0.25	n.d	n.d	970,4	970,1	0,3531
17	6.362	2-furoato de metila	Outros	0.15	0.18	0.15	977,5	978	-0,4773
18	6.503	fenol	Fenol	2.87	2.82	2.58	984,1	984	0,1691
19	6.586	deceno	HC insaturado	0.40	n.d	n.d	991,2	992	-0,7009
20	6.670	mesitileno	HC aromático	1.09	0.36	0.48	996,0	996	0,0725
21	6.720	decano	HC saturado	0.56	n.d	0.35	999,3	1000	-0,6646

Tabela 4: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações orgânicas obtidas em diferentes condições de temperatura.

Continua

N°	tR	Substância	Classe Química	% de área relativa			LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	Δ LTPRI
				450 °C	550 °C	650 °C			
22	6.771	3-metoxipiridina	N-composto	n.d	0.28	n.d	1002,5	998	4,5153
23	7.157	1,2,3-Trimetilbenzeno	HC aromático	1.26	0.47	0.28	1025,5	1021	4,5828
24	7.262	cicloteno	Cetona	0.38	0.56	0.34	1030,7	1029	1,7975
25	7.391	indeno	HC aromático	0.27	n.d	n.d	1040,5	1041,08	-0,5278
26	7.440	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	Cetona	0.21	0.17	0.19	1042,5	1043	-0,4846
27	7.539	indano	HC aromático	0.13	0.08	0.08	1049,3	1041	8,3251
28	7.680	p-cresol	Fenol	1.35	0.93	0.92	1057,6	1056	1,6687
29	8.023	m-cresol	Fenol	2.49	2.12	2.11	1078,1	1071	7,1595
30	8.257	guaiacol	Fenol	2.66	1.58	1.84	1093,7	1092	1,7423
31	8.345	metilbenzoato	Fenol	n.d	0.55	n.d	1099,0	1098	1,0797
32	8.347	undecano	HC saturado	1.04	n.d	n.d	1099,2	1100	-0,797
33	8.531	2,6-xilenol	Fenol	0.14	n.d	0.12	1110,3	1106	4,3337
34	8.573	2-metilbenzofurano	Outros	n.d	0.22	0.20	1113,6	1117	-3,3286
35	8.663	maltol	Fenol	0.12	0.33	0.29	1117,1	1118	-0,8626
36	8.736	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	Cetona	n.d	n.d	0.55	1124,1	1121,2	2,9335
37	8.748	octanoato de metila	Éster	0.61	n.d	n.d	1124,9	1125	-0,09627
38	8.759	2-hidroxi-3-etil-2 -ciclopenten-1-ona	Cetona	n.d	0.58	n.d	1125,6	1121,2	4,4097
39	9.005	2-etilfenol	N-composto	0.35	0.20	0.16	1140,9	1140	0,9499
40	9.065	5-metilindano	HC aromático	0.17	n.d	n.d	1145,2	1142,55	2,7003
41	9.175	2,5-xilenol	Fenol	1.07	0.64	0.77	1151,6	1151,4	0,2688
42	9.265	1,2,3,4-tetrametilbenzeno	HC aromático	1.01	0.55	0.34	1157,1	1154	3,1887

Tabela 4: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações orgânicas obtidas em diferentes condições de temperatura.

Nº	tR	Substância	Classe Química	% de área relativa			LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	Δ LTPRI
				450 °C	550 °C	650 °C			
43	9.457	4-etilfenol	Fenol	2.18	1.50	1.51	1169,7	1169	0,7047
44	9.667	2-metoxi-4-metilfenol	Fenol	0.37	n.d	n.d	1183,8	1185	-1,1103
45	9.786	dodeceno	HC insaturado	1.04	n.d	n.d	1191,5	1191,3	0,2275
46	9.893	creosol	Fenol	2.12	1.34	1.46	1197,6	1192	5,6893
47	10.060	catecol	Fenol	0.48	0.99	0.95	1203,2	1200,1	3,1742
48	10.373	2-etil-6-metilfenol	Fenol	0.39	0.29	0.24	1231,0	1236	-4,963
49	10.532	2-etil-5-metilfenol	Fenol	0.39	0.26	0.29	1241,8	1240	1,8826
50	10.971	3-metoxicatecol	Fenol	n.d	0.91	1.54	1268,6	1268,2	0,4221
51	10.839	álcool 3,4-dimetilbenzílico	Ácido	0.56	0.33	0.40	1262,8	1263	-0,1759
52	11.173	4-etil-2-metoxifenol	Fenol	2.44	1.47	1.20	1285,1	1284,9	0,2296
53	11.430	4-metilcatecol	Fenol	n.d	0.40	0.34	1294,8	1294	0,8840
54	11.358	tridecano	HC saturado	0.91	0.48	0.44	1298,2	1300	-1,773
55	11.440	1-metilnaftaleno	HC aromático	0.32	0.49	0.47	1304,0	1305,5	-1,4183
56	11.681	2-metoxi-4-vinilfenol	Fenol	0.25	0.87	0.86	1321,6	1321	0,6472
57	12.033	2-metoxibenzoato de metila	Éster	n.d	0.80	0.49	1347,3	1347	0,3032
58	12.220	siringol	Fenol	2.84	2.52	2.75	1359,2	1358	1,2565
59	12.363	3,4-dimetoxifenol	Fenol	n.d	0.26	0.35	1368,8	1366,7	2,1046
60	12.414	2-metoxi-4-propilfenol	Fenol	1.27	0.61	0.69	1375,0	1375,4	-0,3271
61	12.704	4-etilcatecol	Fenol	1.55	n.d	0.70	1390,8	1392	-1,1836
62	12.733	tetradecano	HC saturado	1.90	0.62	0.74	1398,3	1400	-1,67638
63	12.893	1,1,5,6-tetrametilindano	HC aromático	0.46	n.d	n.d	1410,2	1408	2,5222

Continua

Tabela 4: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações orgânicas obtidas em diferentes condições de temperatura.

Continua

Nº	tR	Substância	Classe Química	% de área relativa			LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	Δ LTPRI
				450 °C	550 °C	650 °C			
64	13.213	3-hidroxibenzoato de metila	Éster	1.06	0.62	0.63	1432,2	1415	17,258
65	13.243	2,3-dimetilnaftaleno	HC aromático	0.41	0.20	0.25	1437,1	1438	-0,8264
66	13.491	2,6-dimetoxi-4-metilfenol	Fenol	2.97	1.54	1.90	1455,6	1451,3	4,3835
67	13.546	(E)-isoeugenol	Fenol	1.65	1.07	1.16	1459,9	1459	0,9078
68	13.706	octilbenzeno	HC aromático	1.02	n.d	n.d	1472,9	1475,03	-2,0653
69	14.054	pentadecano	HC saturado	3.09	0.96	0.78	1498,6	1500	-1,3056
70	14.506	5-terc-butilpirgalol	Fenol	2.71	1.74	2.26	1536,3	1526	10,3562
71	15.045	2,3,6-trimetilnaftaleno	HC aromático	3.57	0.97	1.89	1579,4	1571	8,4934
72	15.277	hexadecano	HC saturado	0.88	0.16	0.55	1598,6	1600	-1,3071
73	15.450	4-alil-2,6-dimetoxifenol	Fenol	0.56	0.34	0.34	1613,5	1612	1,5622
74	15.640	2-metil-1-naftol	HC aromático	n.d	0.07	n.d	1630,7	1635	-4,2703
75	16.437	heptadecano	HC saturado	0.71	0.29	0.25	1699,1	1700	-0,8583
76	17.086	1,2,3,4-tetrametilnaftaleno	HC aromático	0.95	0.67	0.64	1757,7	1769	-11,276
77	17.539	octadecano	HC saturado	0.27	0.15	0.13	1798,6	1800	-1,3550
78	17.983	neofitadieno	HC insaturado	0.53	0.44	0.43	1840,7	1840,6	0,1794
79	18.344	cafeína	N-composto	0.59	1.02	0.93	1871,4	1883	-11,517
80	18.373	9-octadecanona	Cetona	0.17	0.10	0.10	1877,8	1889	-11,148
81	18.593	nonadecano	HC saturado	0.39	0.29	0.19	1898,7	1900	-1,2357
82	18.892	palmitato de metila	Éster	3.24	5.07	4.88	1928,5	1910	18,514
83	19.298	ácido palmítico	Ácido	1.98	5.71	4.75	1968,9	1959	9,9930
84	19.598	eicosano	HC saturado	0.22	0.18	0.13	1998,9	2000	-1,0967

Tabela 4: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações orgânicas obtidas em diferentes condições de temperatura.

Nº	tR	Substância	Classe Química	% de área relativa			LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	Δ LTPRI
				450 °C	550 °C	650 °C			
85	20.560	heneicosano	HC saturado	0.30	0.28	0.24	2095,9	2100	-4,0363
86	20.668	metil oleato	Éster	0.21	0.65	0.54	2106,2	2108,9	-2,6614
87	20.834	estearato de metila	HC saturado	0.25	0.50	0.49	2121,4	2123,1	-1,6321
88	21.012	ácido oleico	Ácido	n.d	0.29	n.d	2137,7	2130	7,7981
89	21.163	ácido linoléico	Ácido	n.d	0.40	0.39	2151,6	2159	-7,3486
90	21.387	hexadecanamida	N-composto	n.d	0.42	0.31	2172,2	2182	-9,7981
91	21.471	docosano	HC saturado	0.19	0.47	0.35	2179,9	2200	-20,091
92	22.351	pentacosano	HC saturado	0.15	n.d	0.18	-	-	-
93	22.613	metil araquidato	Éster	n.d	n.d	0.17	-	-	-
94	22.620	eicosanoato de metila	Éster	n.d	0.15	n.d	-	-	-
95	23.028	ciclopentadecanona	Cetona	0.14	0.73	0.77	-	-	-
96	23.188	tetracosano	HC saturado	0.12	n.d	0.38	-	-	-
97	23.996	nonacosano	HC saturado	n.d	n.d	0.27	-	-	-
98	24.587	ácido 22-tricosenóico	Ácido	n.d	0.17	0.17	-	-	-
99	25.035	tricosanoato de metila	Éster	n.d	0.12	0.09	-	-	-
100	25.781	tetracosanoato de metila	Éster	n.d	0.26	0.27	-	-	-
101	26.252	pentatriacontano	HC saturado	n.d	0.45	0.44	-	-	-
102	26.577	esqualeno	HC insaturado	0.28	0.21	0.32	-	-	-
103	27.056	hexatriacontano	HC saturado	n.d	0.41	0.41	-	-	-
104	27.841	α -neooleana-3(5),1-2-diene	Outros	n.d	1.5	n.d	-	-	-
105	28.956	olean-12-en-3-one	Cetona	n.d	n.d	3.23	-	-	-

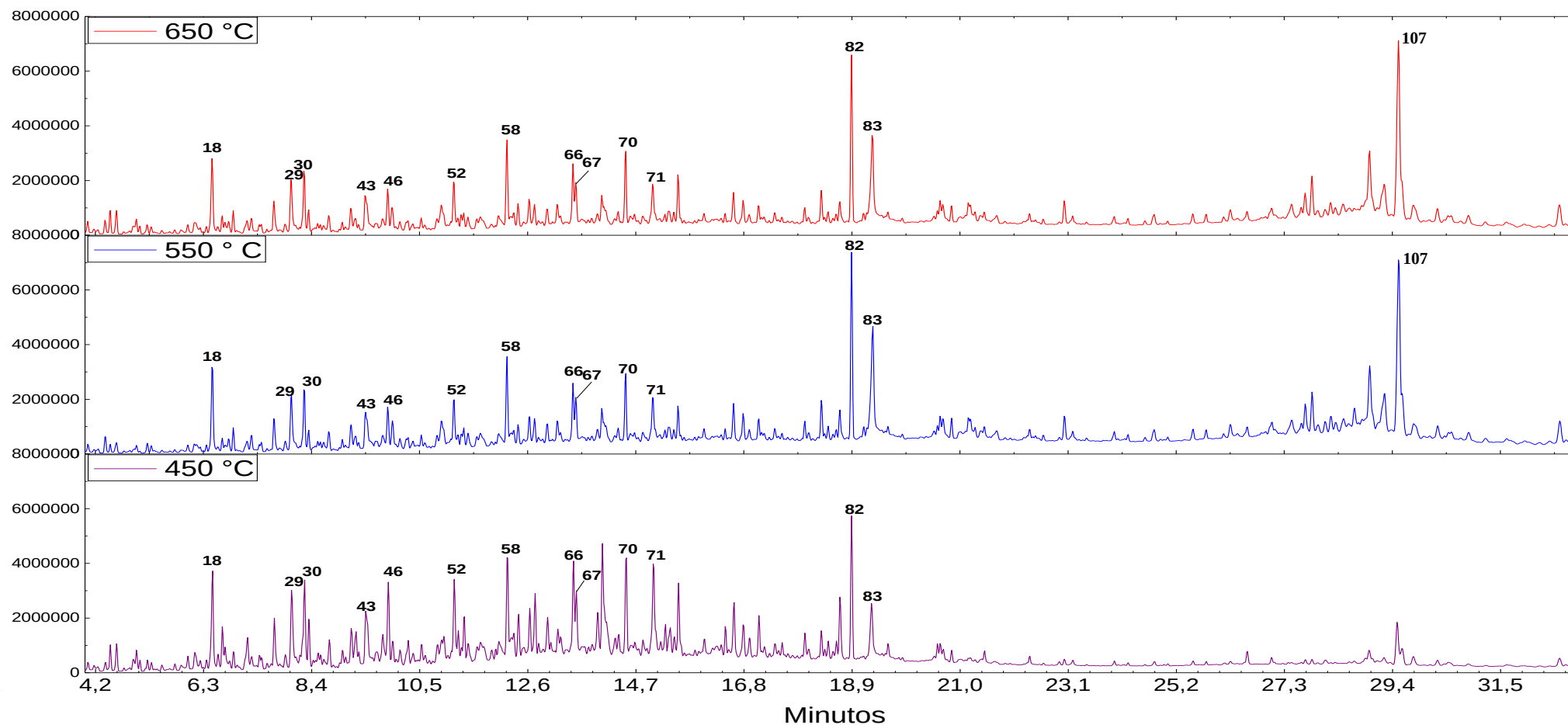
Continua

Tabela 4: Provável identidade para as substâncias identificadas nas frações orgânicas obtidas em diferentes condições de temperatura.

N°	tR	Substância	Classe Química	% de área relativa			LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
				450 °C	550 °C	650 °C			
106	28.961	β-amirona	Outros	0.27	2.17	n.d	-	-	-
107	29.519	3-hidroxi-7-isopropenil-1,4a-d imetil-2,3,4,4a, 5,6,7,8 -octa-hidro -2-naftalenil acetato	Outros	n.d	9.58	10.30	-	-	-
108	29.808	vitamina E	Outros	0.37	0.87	1.09	-	-	-
109	32.650	metil 1,2,6a, 6b, 9,9,12a-heptametil-2,3,4,5,6,6a, 7,8,8a, 12,13,14b-dodecaidro-1H-piceno 4a-carboxilato	Outros	0.30	n.d	n.d	-	-	-
110	32.646	metil ursa-2,12-dien-28-oato	Outros	n.d	1.01	1.14	-	-	-

N°= número; tR = tempo de retenção; n.d= não detectado; LTPRI_{Exp} = índices de retenção com programação linear de temperatura experimental; LTPRI_{Lit} = índices de retenção com programação linear de temperatura da literatura; ΔLTPRI = diferença entre LTPRI_{Exp} e LTPRI_{Lit}.

Figura 19: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) da fração orgânica do bio-óleo obtidos na condição de 650 °C, 550 °C e 450 °C. Os picos identificados correspondem a compostos que apresentaram a porcentagem de área relativa maior ou igual a 1,0 % para as três amostras: **(18)** fenol; **(29)** m-cresol; **(30)** guaiacol; **(43)** 4-etilfenol; **(46)** creosol; **(52)** 4-etil-2-metoxifenol; **(58)** siringol; **(66)** 2,6-dimetoxi-4-metilfenol; **(67)** (E)-isoeugenol; **(70)** 5-terc-butilpirgalol; **(71)** 2,3,6-trimetilnaftaleno; **(82)** palmitato de metila e **(83)** ácido palmítico, **(107)** 3-hidroxi-7-isopropenil-1,4a-d imetil-2,3,4,4a, 5,6,7,8 -octa-hidro -2-naftalenil acetato.



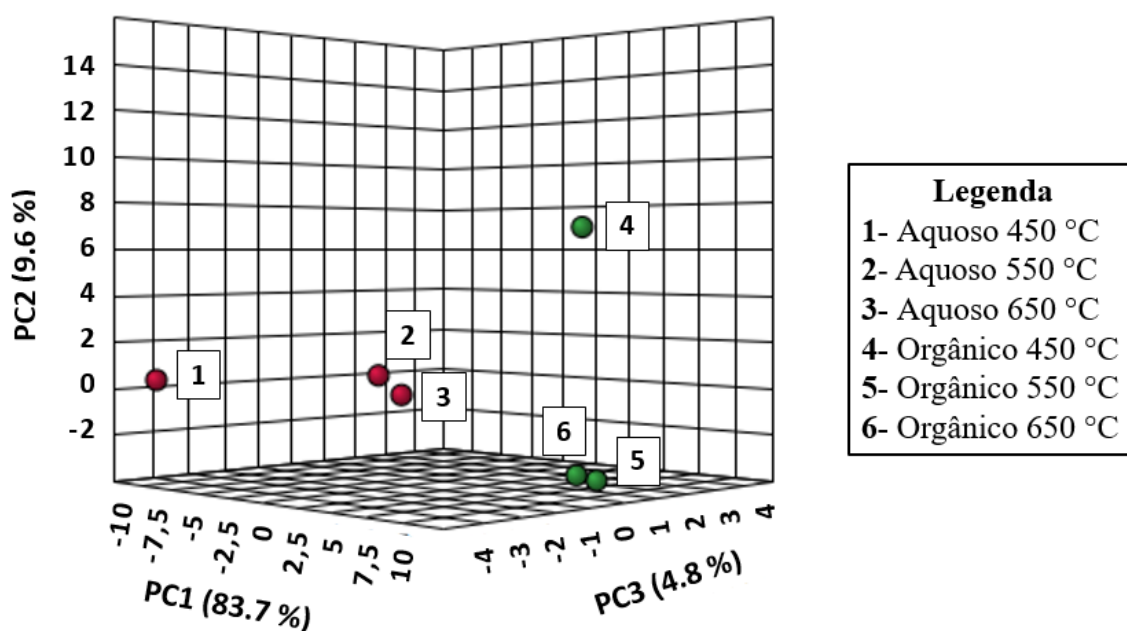
Fonte: Elaboração própria (2020)

5.2.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

A análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) permitem a visualização gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é elevado (SHARAF et al., 1986).

Os dados foram previamente centrados na média antes de serem submetidos a PCA e HCA, uma vez que existe uma grande variação nas áreas relativas dos picos cromatográficos, ou seja, diferem-se em ordem de grandeza, atribuindo-se assim um mesmo peso para todas as variáveis. No eixo PC1 positivo estão dispostos os agrupamentos formados pelas frações orgânicas do bio-óleo, enquanto que no eixo PC1 negativo estão os agrupamentos formados pelas amostras da fração aquosa de bio-óleo. Nota-se em PC2 positivo a presença da amostra de bio-óleo correspondente a fração orgânica obtida a 450 °C e em PC3 negativo, encontra-se a amostra de bio-óleo referente a fração aquosa também obtida a 450 °C, indicando que os bio-óleos obtidos nas condições de 550 °C e 650 °C são mais semelhantes entre si para ambas as frações, orgânica e aquosa (Figura 20). As coordenadas do gráfico são apresentadas na Tabela 5.

Figura 20: Gráfico de escores de PCA obtido a partir das porcentagens de áreas relativas dos picos cromatográficos dos compostos identificados nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo obtido através da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura (PC1 x PC2 x PC3, 83,7 %, 9,6 % e 4,8 % de variância explicada respectivamente).



Fonte: Elaboração própria (2020)

Tabela 5: Coordenadas do gráfico de escores de PCA obtido a partir das porcentagens de áreas relativas dos picos cromatográficos dos compostos identificados nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo obtido através da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura.

Fração	PC1	PC2	PC3
450 - Aquoso	-131017000	-1996200	-8099600
550 - Aquoso	-15415000	-1786000	3065400
650 - Aquoso	-15534000	-2745700	5605700
450 - Orgânico	9789100	23344000	-24812
550 - Orgânico	21508000	-9598900	-559290
650 - Orgânico	17809000	-7217500	12698

Fonte: Autoria própria (2021)

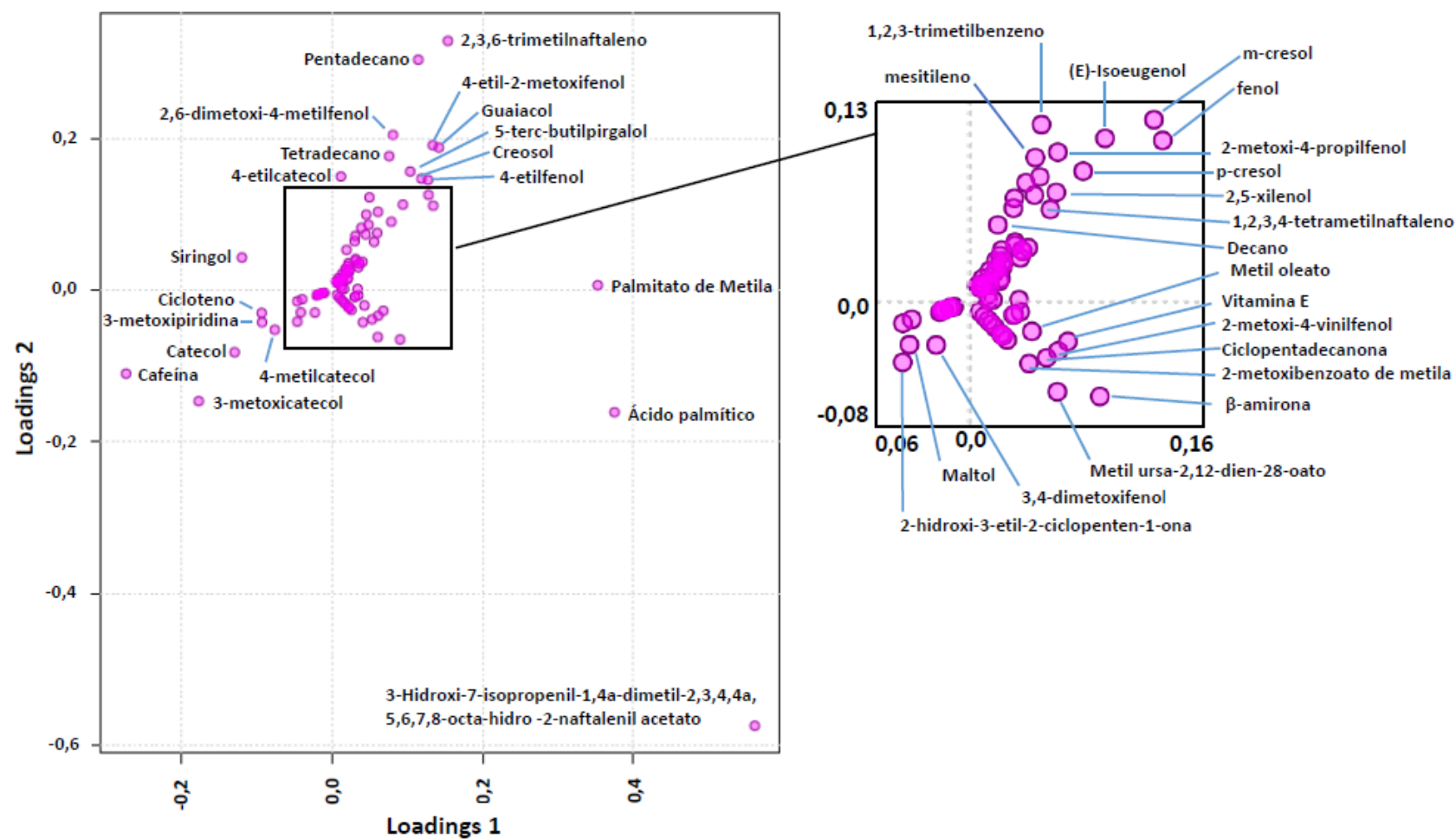
A partir da análise do gráfico de pesos (Figura 21), foi possível observar que a variável que apresenta maior peso para que as amostras das frações orgânicas se agrupem em PC1 positivo é o 3-hidroxi-7-isopropenil-1,4-dimetil-2,3,4,4^a,5,6,7,8-octa-hidro-2-naftalenil acetato, que embora não seja identificado na fração orgânica obtida a 450 °C, possui alto teor nas frações obtidas em 550 °C e 650 °C, correspondendo a 9,58 % e 10,8 % da área dos picos cromatográficos, respectivamente.

A porcentagem de área dos picos cromatográficos correspondentes ao palmitato de metila e ao ácido palmítico, também tiveram maior peso para agrupar as frações orgânicas em PC1 positivo, seguidos por 2,3,6-trimetilnaftaleno, creosol, 4-etilfenol, 4-etil-2-metoxifenol, β -amirona, (E)-isoeugenol, p-cresol, pentadecano, tetradecano, metil ursa-2,12-dien-28-oato e vitamina E, que embora não sejam compostos majoritários, foram detectados em pelo menos uma das amostras pertencente as frações orgânicas.

As variáveis que apresentaram maior peso para agrupar as amostras das frações aquosas em PC1 negativo foram cafeína, 3-metoxicatecol, catecol, siringol, cicloteno e a 3-metoxipiridina, sendo o siringol e a cafeína os compostos majoritários.

As demais substâncias não tiveram maiores pesos para agrupar as amostras, visto que além de apresentarem porcentagens de área muito pequenas, foram detectadas tanto nas frações orgânicas como nas frações aquosas.

Figura 21: Gráfico de pesos (*loadings*) de PCA obtido a partir das porcentagens de áreas relativas dos picos cromatográficos dos compostos identificados nas frações orgânicas e aquosas do bio-óleo obtido através da pirólise de resíduos de erva-mate em diferentes condições de temperatura (PC1 x PC2, 83,7 % e 9,6 % de variância explicada respectivamente).



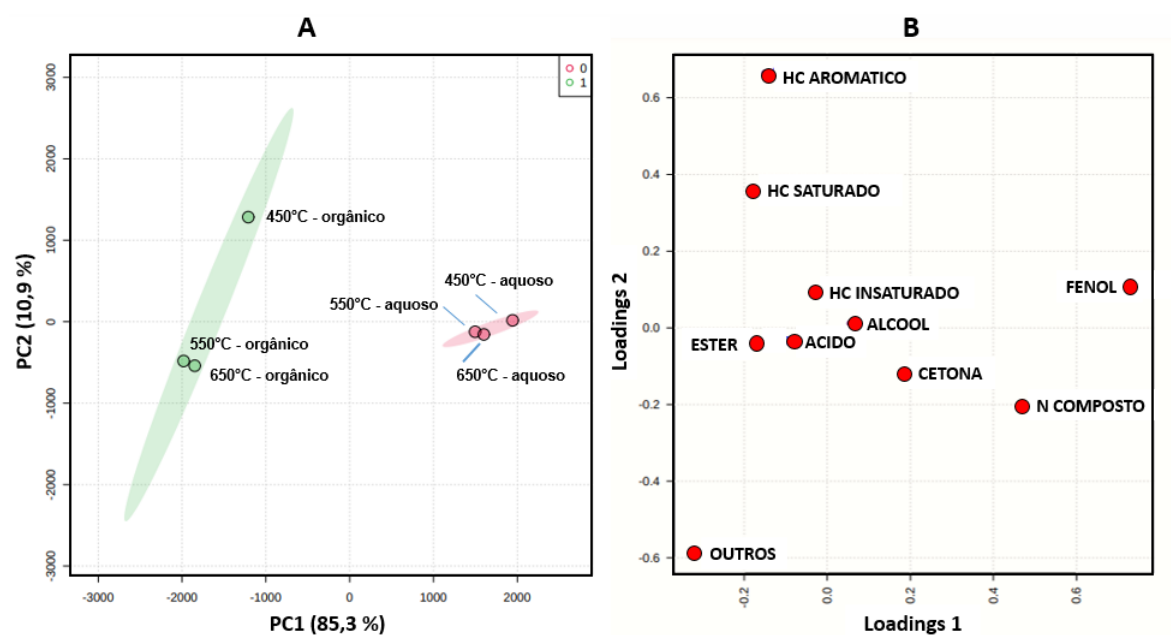
Fonte: Elaboração própria (2020)

Com relação as amostras das frações orgânicas, observa-se que a amostra obtida a 450°C foi deslocada para PC2 positivo e as variáveis que apresentaram maior peso foram o pentadecano, 2,3,6-trimetilnaftaleno, tetradecano e o 4-etil-2-metoxifenol. As amostras obtidas a 550 °C e 650 °C foram agrupadas em PC2 negativo e as variáveis que tiveram maior peso foram o 3-hidroxi-7-isopropenil-1,4a-dimetil-2,3,4,4a, 5,6,7,8-octa-hidro-2-naftalenil acetato, ácido palmítico, 3-metoxicatecol e o catecol.

Com o intuito de comparar as amostras de bio-óleos com base na classe química das substâncias identificadas, realizou-se a análise multivariada, empregando como variáveis na matriz de dados, a soma da porcentagem de área relativa dos picos cromatográficos de acordo com a classe química a que pertencem.

Observa-se que no eixo PC1 negativo se agrupam as amostras referentes a fração orgânica enquanto que no eixo PC1 positivo se agrupam as amostras referentes a fração aquosa. A amostra referente a fração orgânica obtida a 450 °C situa-se em PC2 positivo, reforçando a maior similaridade entre as amostras obtidas a 550 °C e 650 °C, que se agruparam em PC2 negativo (Figura 22a).

Figura 22: Gráficos de (a) escores e de (b) pesos (*loadings*) de PCA obtidos a partir da soma das porcentagens de área relativa dos picos cromatográficos separados em classes químicas para as amostras de bio-óleo obtidos da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura (PC1 x PC2, 85,3% e 10,9% de variância explicada, respectivamente).



Fonte: Elaboração própria (2020)

A partir do gráfico de pesos (Figura 22 b), observa-se que as variáveis que apresentaram maior peso para agrupar as amostras da fração orgânica em PC1 negativo são os hidrocarbonetos aromáticos, os hidrocarbonetos saturados, os ésteres e a classe química denominada como outros que incluem terpenos, sesquiterpenos e furanos.

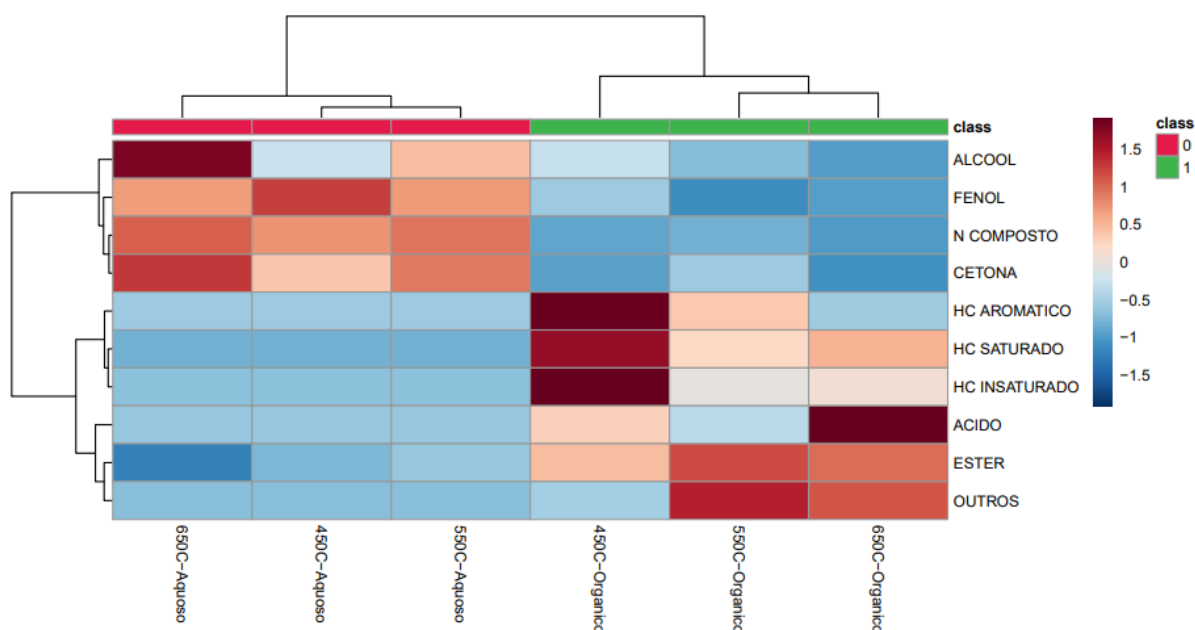
As variáveis que contribuem para agrupar as amostras das frações aquosas em PC1 positivo são os fenóis (que correspondem em média a 50 % dos compostos identificados), e os compostos nitrogenados (em especial a cafeína, que se apresenta como composto majoritário nessa fração).

As variáveis que apresentam maior peso para posicionar a amostra correspondente a fração orgânica, obtida a 450 °C em PC2 positivo são os hidrocarbonetos aromáticos e os hidrocarbonetos saturados, (com 13,32 % e 11,18 % das áreas relativas dos picos cromatográficos, respectivamente) enquanto as frações orgânicas obtidas a 550 °C e 650 °C possuem teores menores para essas classes de compostos (menores do que 8,0 %).

Entre as amostras que correspondem a fração aquosa, observa-se que todas foram agrupadas em PC1 positivo, sendo a amostra obtida em 450 °C, a que se encontra em valores mais positivos desse eixo. Ao analisar o gráfico de pesos observa-se que as variáveis que contribuem para isso são os fenóis e os compostos nitrogenados, que estão em maior proporção nessa amostra do que nas obtidas em 550 °C e 650 °C. O mapa de calor associado ao dendrograma (Figura 23) mostra que é possível discriminar as amostras da fração aquosa obtidas nas condições de 550 °C e 650 °C, observa-se que essas amostras se diferem com relação à maior concentração da classe química álcool e cetona nas amostras obtidas a 650 °C.

Para a fração orgânica, a principal diferença entre as amostras obtidas a 550 °C e 650°C, corresponde ao maior teor de ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos saturados na amostra obtida a 650 °C, enquanto a amostra obtida a 550 °C apresenta maior teor de hidrocarbonetos aromáticos.

Figura 23: Mapa de calor associado ao dendrograma PCA obtido através da soma das porcentagens de área relativa dos picos cromatográficos separados em classes químicas para as amostras de bio-óleo obtidos da pirólise de REM em diferentes condições de temperatura (PC1x PC2, 85,3% e 10,9% de variância explicada, respectivamente)



Fonte: Elaboração própria (2020)

A análise multivariada se mostrou eficaz para discriminar as amostras com base na porcentagem de área relativa das substâncias presentes no bio-óleo, evidenciando a influência da temperatura na composição química do produto. Observa-se que com o acréscimo da temperatura a formação de substâncias pertencentes as funções álcool, cetona e compostos nitrogenados são favorecidos, enquanto que em temperaturas inferiores, a concentração da classe química dos hidrocarbonetos (aromáticos, saturados e insaturados) tende a aumentar.

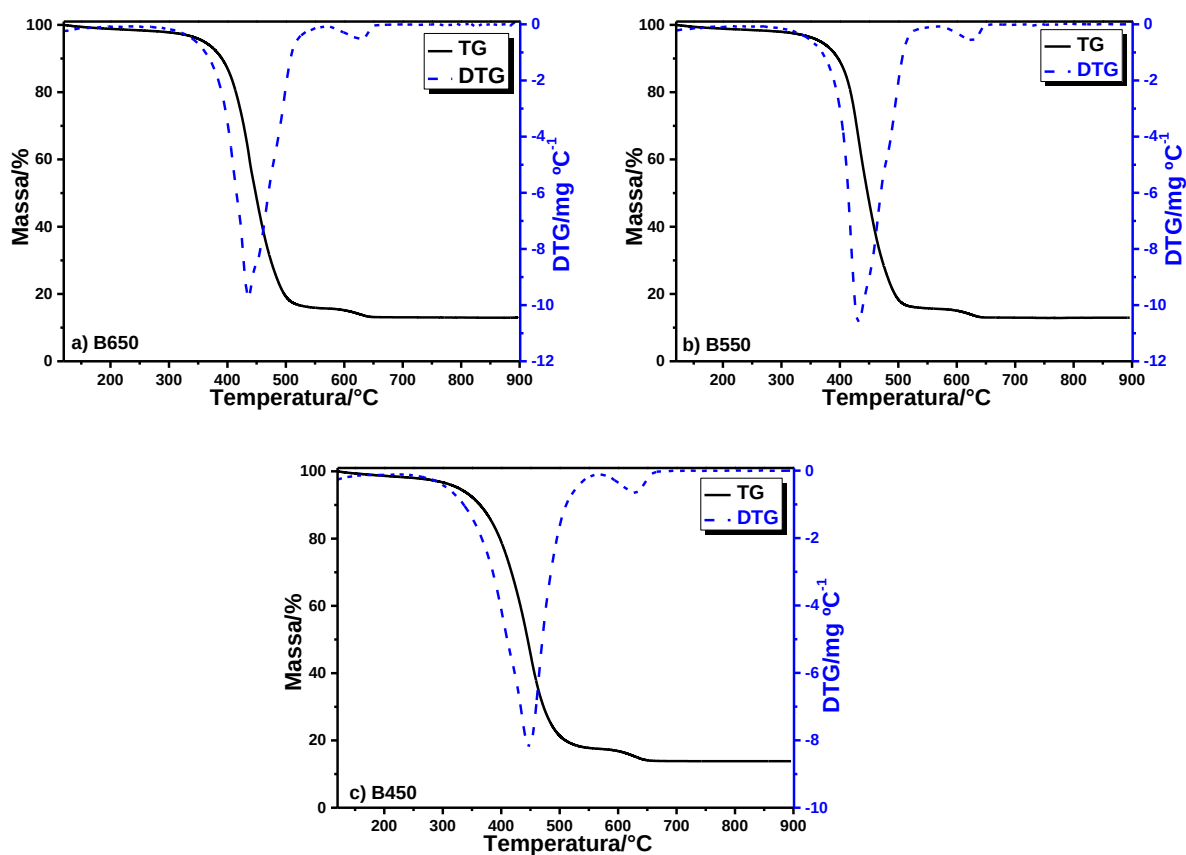
Estas diferenças na composição do bio-óleo em função da temperatura, estão diretamente associadas as interações entre os componentes da biomassa durante o processo de pirólise, visto que esse processo envolve múltiplas reações complexas como a desidratação, descarboxilação, descarbonilação, hidrogenação, isomerização, aromatização, despolimerização carbonização (YAASHIKAA et al., 2020).

5.3 BIOCARVÃO

5.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS BIOCARVÕES EM BASE SECA

As análises TG/DTG, em atmosfera oxidante dos biocarvões são mostradas na Figura 24. Ao analisar as curvas TG/DTG, nota-se um comportamento térmico semelhante entre as amostras. Observa-se uma perda de massa, em torno de 85,0%, entre 290 e 560 °C, seguida de outra perda de massa de 2,4 % em uma faixa de temperatura de 580-650 °C. Essas perdas estão relacionadas a decomposição térmica dos grupos de superfície seguida da oxidação da matriz carbonácea (OLIVEIRA, 2016), levando a formação de um resíduo final de 13,15%, 13,0% e 13,83%, para as amostras B650, B550 e B450, respectivamente.

Figura 24: Curvas TG/DTG para o biocarvão em base seca, a) B650, b) B550 e c) B450. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica (50% N₂+ 50% ar sintético-oxidante) = 100 mL min⁻¹.

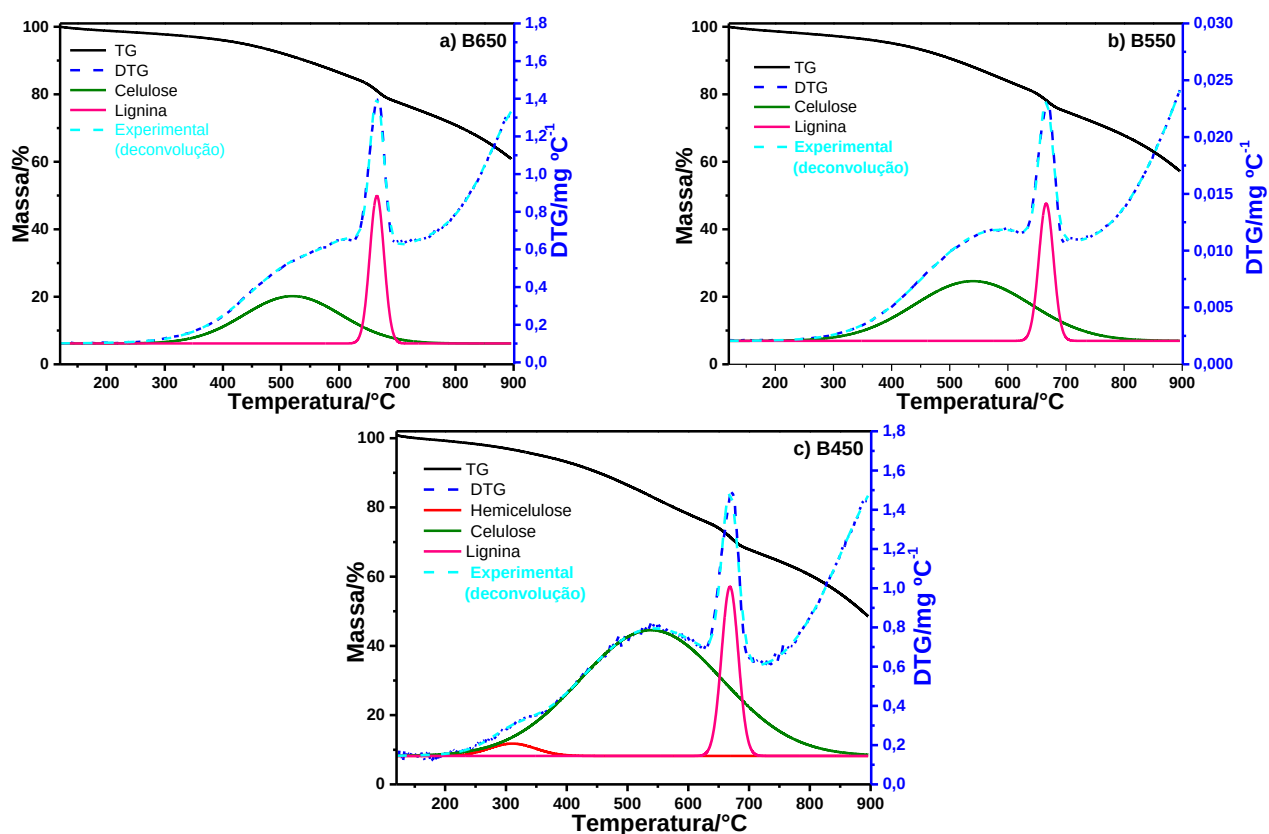


Fonte: Autoria própria (2021)

Através da Figura 25, que representa as curvas TG/DTG juntamente com a deconvolução das curvas DTG, observa-se que os macrocomponentes da biomassa foram em grande parte decompostos a medida em que houve um acréscimo na temperatura final de pirólise. Nas amostras B650 e B550, obtidas respectivamente nas temperaturas finais de 650 °C e 550 °C, não foi observado perda de massa relacionada a decomposição da hemicelulose, enquanto que a amostra B450, obtida em temperatura final de 450 °C, houve uma perda de massa entre 235-378 °C referente a este macrocomponente. Estes resultados corroboram com os resultados referente aos rendimentos dos produtos sólidos e líquidos discutidos no item 5.1.2, indicando que o acréscimo na temperatura de pirólise favorece a formação da fração líquida.

Figura 25: Análise das curvas TG/DTG e deconvolução das curvas DTG: a) B650, b) B550 e c) B450.

Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica (N₂ - inerte) = 100 mL min⁻¹.



Fonte: Autoria própria (2021)

Os resultados obtidos estão de acordo com os relatados por CHEN et al., (2015) que observou que quanto maior a temperatura final de pirólise, maior é o teor de carbono fixo,

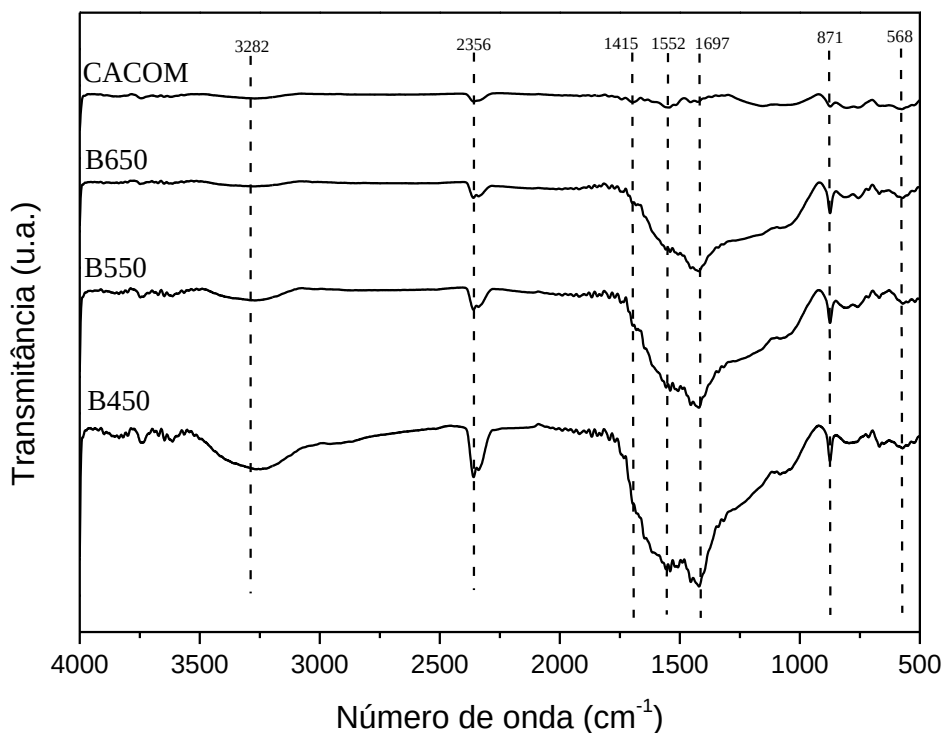
contribuindo para a estabilidade térmica do material. O teor de carbono fixo, foi de 82,84%, 80,02% e 73,96% para as amostras B650, B550 e B450, respectivamente, o que é desejável para este tipo de produto.

O carbono fixo é a medida da porção da biomassa que não constitui material volátil, umidade ou cinzas, trata-se do elemento na sua forma mais resistente, que permanece no biocarvão após a pirólise, a sua proporção no biocarvão está diretamente ligada a quantidade de lignina na biomassa de origem (VEIGA, 2016).

5.3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR (Figura 26) mostram uma banda larga de absorção entre 3670 e 2970 cm^{-1} , que resulta das interações entre as vibrações ν (C-O) e ν (O-H), atribuída a fenóis. A intensidade dessa banda foi muito maior para as amostras B450 e B550 e praticamente imperceptível para as demais amostras obtidas em temperaturas maiores de pirólise.

Figura 26: Espectros de FTIR para as amostras de biocarvões B450, B550, B650 e carvão comercial CACOM.



Fonte: Autoria própria (2021)

A banda de absorção à 1697 cm^{-1} representa o estiramento de carbonilas (C=O) de grupos carboxílicos e cetonas conjugadas. O estiramento de vibrações ν (-C=C-) aparece a 1552 cm^{-1} . Assim é possível sugerir possível conversão da estrutura carbônica alifática para aromática devido ao surgimento dessas bandas, e isto é reforçado pela presença de compostos aromáticos com substituição no anel, evidenciada pelas absorções entre 871 e 568 cm^{-1} . A banda 2358 cm^{-1} é gerada pelo CO_2 presente no ar (HUANG & ZHAO, 2015).

Bandas de estiramento C=O que aparecem normalmente entre 1550 - 1680 cm^{-1} para os grupos de superfície cetona podem estar sobrepostas na mesma região de ácidos carboxílicos e lactonas (LOPES & FASCIO, 2004). No entanto, bandas de pequena intensidade, próximas a 1630 cm^{-1} , podem ser atribuídas aos grupos lactônicos (COUTO, 2009).

O aumento da temperatura de pirólise promove a extensa carbonização da biomassa, levando a formação de estruturas semelhantes ao grafite (ELNOUR et al., 2019), justificando a diminuição da intensidade das bandas de absorção na amostra B650. De modo semelhante, a amostra CACOM obteve entre todas as amostras, menor intensidade das bandas de absorção, sugerindo que a temperatura de ativação tenha ocorrido em faixas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Em suma, bandas relevantes atribuídas a grupos funcionais podem ser observadas nas amostras, tais como grupos carbonilas, fenol, lactonas bem como compostos aromáticos sugerindo a presença das mesmas sob a superfície dos biocarvões produzidos.

5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

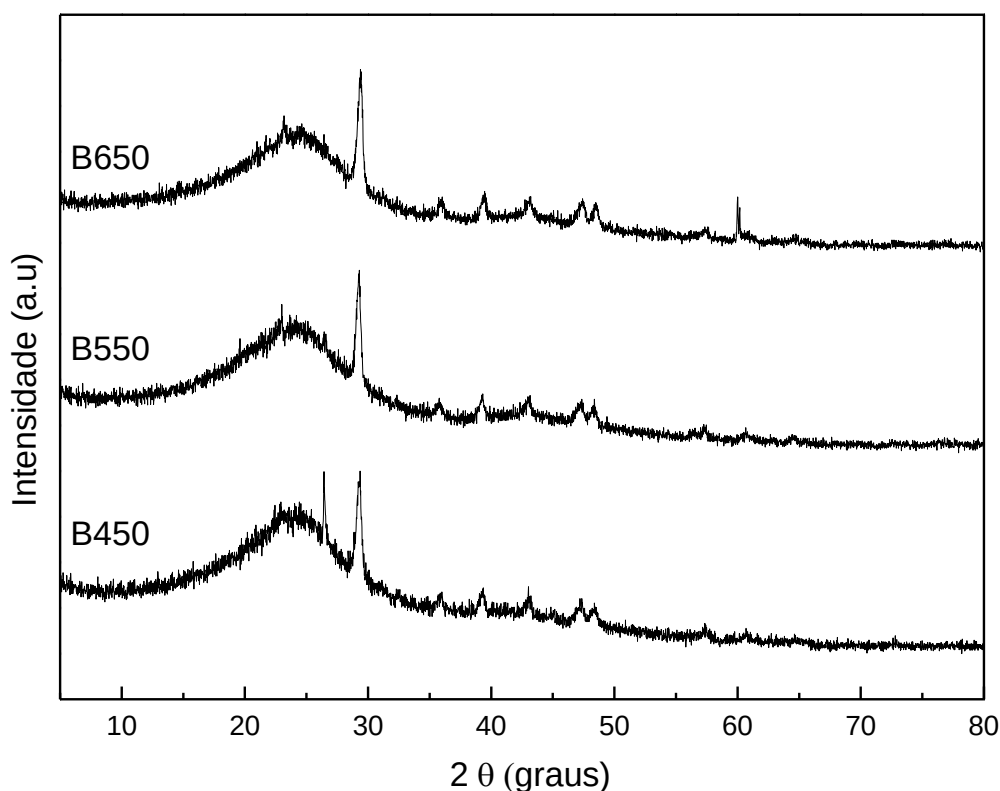
Os difratogramas correspondentes as amostras de biocarvões, B450, B550 e B650, respectivamente, estão apresentados na Figura 27.

Analisando os difratogramas, observa-se um padrão típico de material amorfo, exibindo bandas largas em torno de $2\theta = 23,38^\circ$ e uma banda menos pronunciada em $2\theta = 43,7^\circ$, que correspondem às reflexões da estrutura micrografítica desordenada característica de biocarvões (SCHETINO et al., 2007).

Embora as amostras apresentem o perfil amorfo, reflexões com valor de espaçamento interplanar $d=0,336\text{ nm}$ foram observados, conforme descrito por GONÇALVES et al., (2007) no estudo da produção de carvão a partir de resíduos de erva-mate. De acordo com os autores, esses picos estão relacionados a presença de óxidos, como por exemplo o óxido de potássio, característico dos resíduos de erva-mate (VALDUGA, 2002). O teor de cinzas observados nas análises termogravimétricas das amostras de biocarvão e os resultados obtidos por EDX, que

serão discutidos mais a frente, corroboram com os dados obtidos por difratometria de raios X, indicando a presença de metais, responsáveis pelas reflexões observadas nos difratogramas.

Figura 27: Difratogramas de raios X para as amostras de biocarvão, B450, B550 e B650.



Fonte: Autoria própria (2021)

A partir dos difratogramas foi possível determinar a distância interplanar média ($d_{(002)}$) e o tamanho médio dos cristalitos (D) através das medidas do ângulo de pico e da largura à meia altura da banda correspondente a reflexão (002) da estrutura turbostrática (estrutura intermediária entre o estado amorfo e a grafita), respectivamente. Para essas avaliações, foi efetuada uma correção manual na linha de base dos difratogramas, com determinação subsequente da posição e da largura à meia altura da banda (002). Com esses parâmetros foram determinados os valores de $d_{(002)}$ e D , empregando a lei de Bragg (Eq.6) e a equação de Scherrer (Eq.7), respectivamente (GUILHEN, 2018). Os parâmetros estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros estruturais obtidos a partir dos difratogramas dos biocarvões: distância interplanar dos microcristalinos tipo grafite ($d_{(002)}$) e espessura dos microcristalinos na direção perpendicular aos planos aromáticos (D).

Amostras	K	λ (nm)	β (°)	β (Rad)	θ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	D (Å)
B450	0,9	0,1542	26,09	0,4554	11,157	39,81	3,10
B550	0,9	0,1542	22,98	0,4011	11,147	38,66	3,52
B650	0,9	0,1542	23,76	0,4147	11,300	37,41	3,41

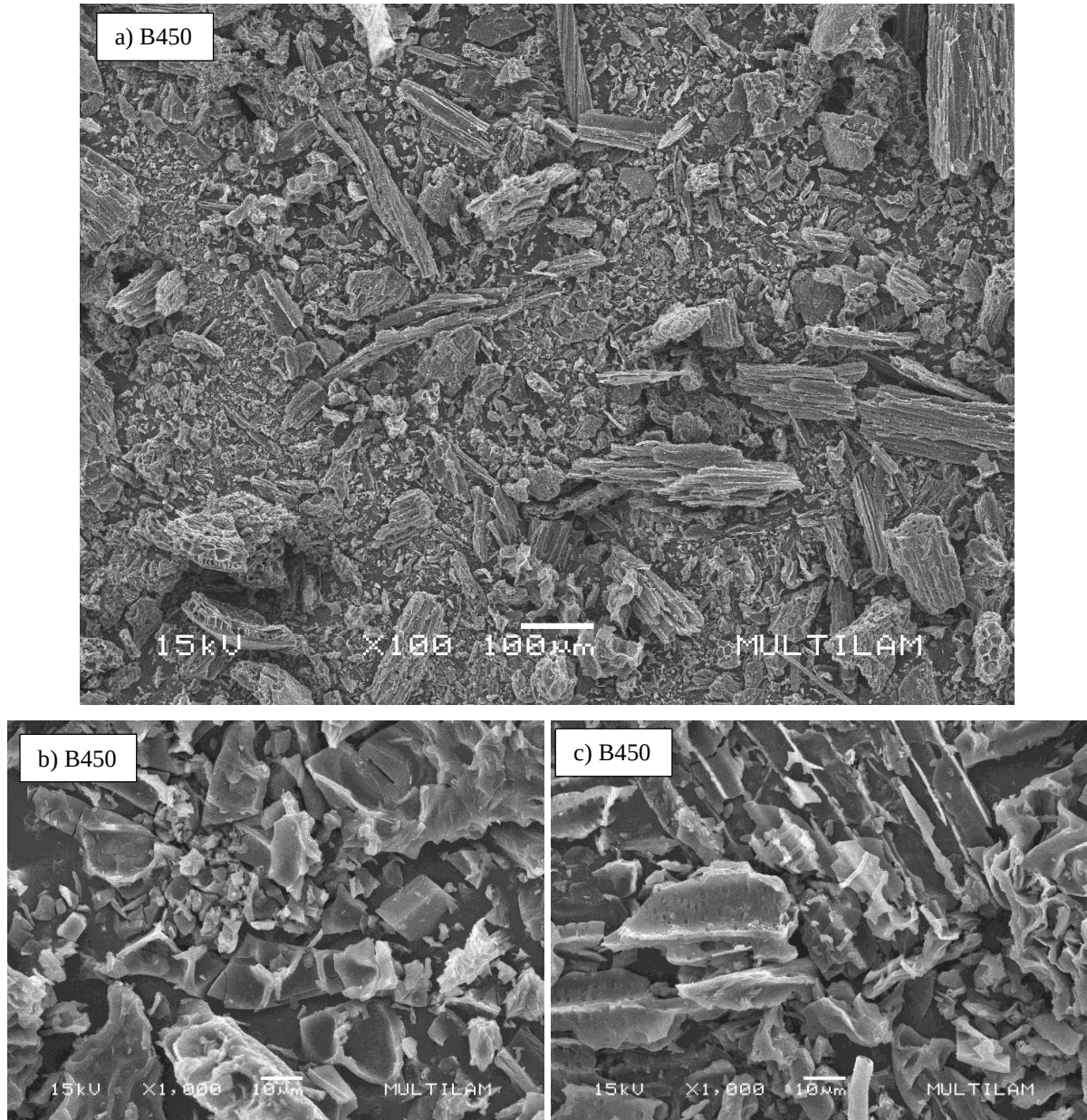
Fonte: Autoria própria (2021)

A análise dos parâmetros estruturais obtidos a partir desses difratogramas indica uma diminuição da distância interplanar ($d_{(002)}$) entre os planos aromáticos, demonstrando existir uma relação entre a $d_{(002)}$ e a elevação na temperatura de pirólise. A amostra B550 apresentou o maior tamanho de cristalitos (D) indicando uma estrutura mais organizada frente as outras amostras (SOARES, 2011).

5.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV-EDX)

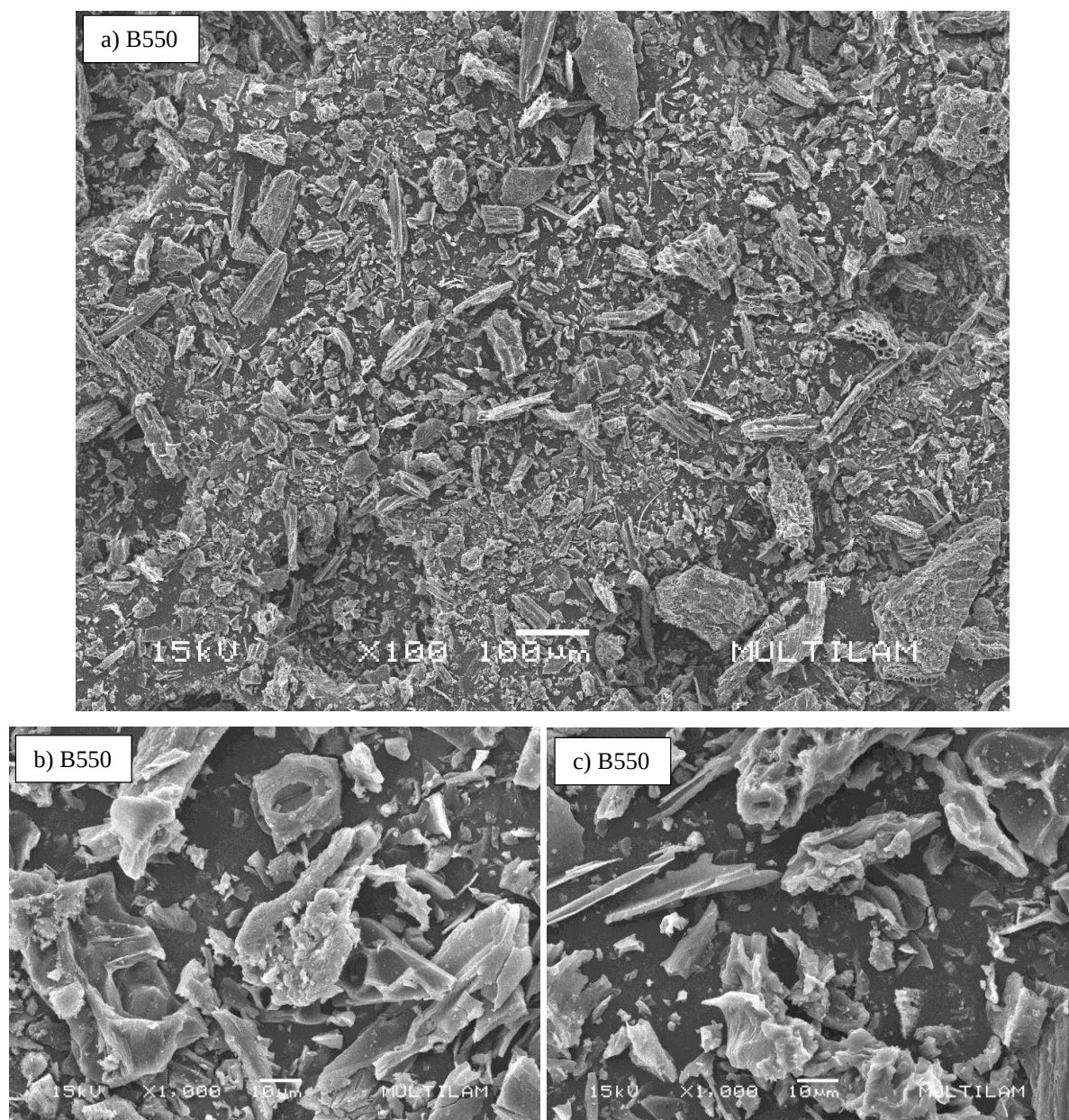
A fim de investigar a influência dos tratamentos térmicos na morfologia dos biocarvões, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e suas morfologias são apresentadas separadamente nas Figuras 28, 29 e 30.

Figura 28: Micrografias MEV das amostras B450, ampliado 100x (a); ampliado 1000x (b) e ampliado 1000 x (c).



Fonte: Autoria própria (2021)

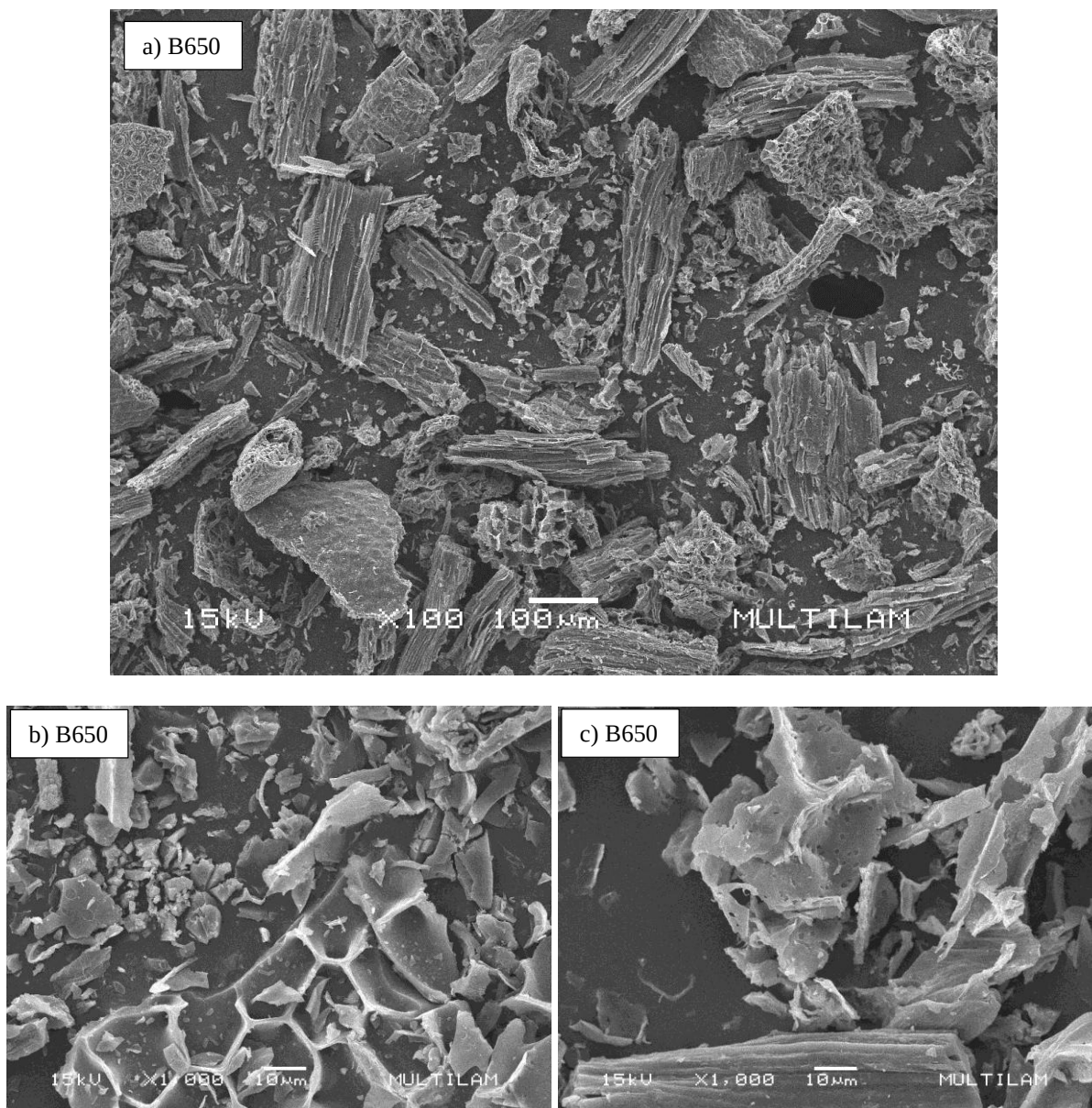
Figura 29: Micrografias MEV das amostras B550, ampliado 100x (a); ampliado 1000x (b) e ampliado 1000 x (c).



Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se que a morfologia da superfície de todas as amostras de biocarvões foi altamente heterogênea, com complexidade estrutural, apresentando cavidades de diferentes diâmetros e vazios de espaço.

Figura 30: Micrografias MEV das amostras B650, ampliado 100x (a); ampliado 1000x (b) e ampliado 1000 x (c).



Fonte: Autoria própria (2021)

Na amostra B650 obtida a temperatura final de 650 °C, observa-se maior porosidade quando comparadas com as amostras B450 e B550. A medida em que a temperatura de pirólise aumenta, mais compostos voláteis são liberados justificando a maior formação de rachaduras e poros sob a superfície dessa amostra (ANDRADE, 2018).

A composição mássica das amostras, obtidas por EDX, estão representadas pela Tabela 7. Os valores resultam da média dos valores obtidos em vários pontos de análises (3 pontos) e estão expressos em % de massa.

Tabela 7: Resultados da composição química, obtidas por EDX para a superfície das amostras de biocarvão.

Amostra	C*	O*	Mg*	Al*	Si*	P*	S*	K*	Ca*	Mn*	Fe*
B450	84,48	10,04	0,52	0,13	0,52	0,21	0,07	1,43	2,16	0,21	0,22
B550	86,98	6,75	0,47	0,14	0,56	0,24	0,08	1,14	3,25	0,22	0,16
B650	89,90	5,31	0,50	0,12	0,44	0,21	0,06	1,13	2,13	0,19	-

* = Valores expressos em % de massa.

Fonte: Autoria própria (2021)

O conteúdo mineral do biocarvão depende da matéria-prima e o grau de voláteis, como C, O, H, N e S, perdidos durante a conversão. Normalmente, os minerais contidos na biomassa permanecem no biocarvão e são concentrados com a perda crescente de elementos voláteis (STEINER et al., 2016).

Entre os minerais observados nas amostras de biocarvões, Ca, K e Mg apresentaram-se em maiores proporções, seguidos por Si, Mn e Al. Estudos prévios realizados para avaliar a composição química da erva-mate, utilizando folhas e ramos, demonstraram a predominância de Ca, Mg, Al e K, sugerindo que a presença desses elementos no biocarvão derivam da biomassa (DUCAT & QUINÁIA, 2003).

Os conteúdos de minerais como Ca, Mg, K e P no biocarvão são muito importantes quando se pensa na utilização desses materiais como remediadores de poluentes constituídos por íons metálicos. A presença desses minerais promove a troca catiônica e a precipitação de poluentes alvos (TAREQ et al., 2019).

A razão atômica O/C foi calculada para avaliar o grau de carbonização dos biocarvões e está relacionada ao grau de aromaticidade e maturação dessas amostras. Os valores obtidos para as amostras B450, B550 e B650 foram 0,11, 0,07 e 0,05, respectivamente.

Observa-se que com o incremento de temperatura, o conteúdo fixo de carbono aumentou, enquanto o de oxigênio diminuiu. Valores menores de O/C indicam a presença de estruturas aromáticas o que torna esse biocarvão mais resistente a decomposições no solo, quando aplicados na agricultura. A diminuição da razão O/C resulta das reações de desidratação

ocorridas nos processos de pirólise, que se tornam mais intensas em temperaturas maiores, implicando em uma superfície menos hidrofílica (MA et al., 2016).

5.3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção mostram a relação entre as substâncias adsorvidas por unidade de massa do adsorvente, indicando como o adsorvente efetivamente adsorverá as substâncias presentes e se o processo requerido pode ser obtido, além de determinar a capacidade máxima de adsorção do material (OLIVEIRA, 2016).

Para o corante azul de metileno, as capacidades máximas de adsorção para as amostras B450, B550 e B650 foram de aproximadamente 27,757, 25,521 e 38,551 mg g⁻¹, respectivamente, enquanto que a amostra de carvão comercial, CACOM, apresentou valor de 43,634 mg g⁻¹. Estes valores estão abaixo de outros trabalhos relatados na literatura, que também testaram adsorção de azul de metileno em biocarvões advindos da biomassa de erva-mate (GONÇALVES et al., 2007), sugerindo estudos a respeito da área superficial dos biocarvões e pH das soluções, a fim de comparação.

A Figura 31 apresenta os dados experimentais bem como os ajustes dos modelos de isoterma. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin foram ajustados aos dados experimentais e os parâmetros encontrados estão descritos na Tabela 8.

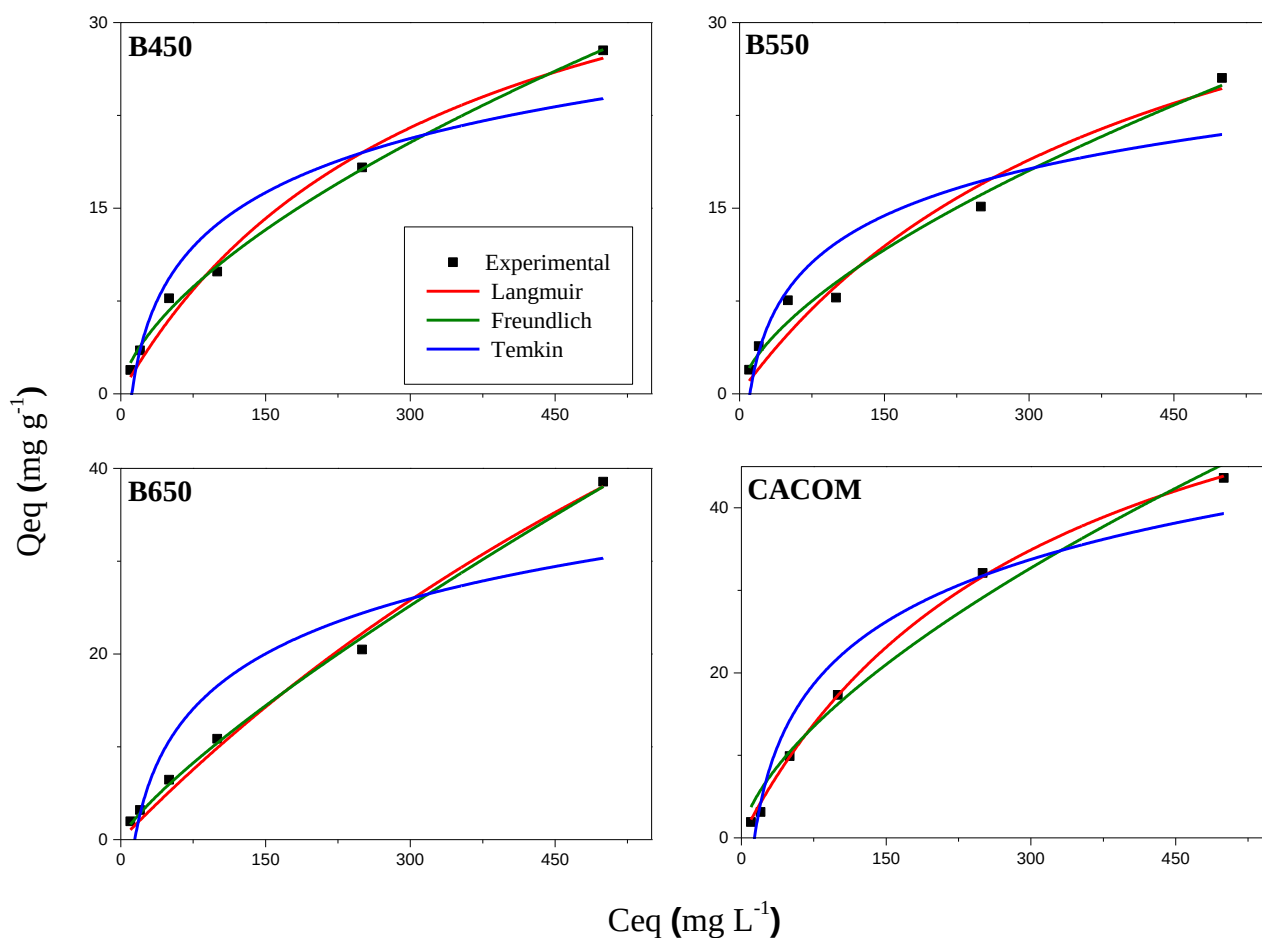
O melhor ajuste foi observado para o modelo de Freundlich, de acordo com os valores de R², sugerindo que a adsorção ocorre preferencialmente em multicamadas para as amostras B450, B550 e B650. Já para a amostra CACOM o modelo de Langmuir foi melhor ajustado, dessa forma pode-se sugerir que a adsorção para essa amostra ocorre preferencialmente em monocamadas.

Foram analisadas as constantes obtidas para as amostras de carvões ativados em relação ao modelo matemático de Freundlich, considerando o parâmetro 1/n que está diretamente relacionado com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, e que quanto mais próximo de 1, mais favorável é a adsorção (OLIVEIRA, 2016). Nesse sentido é possível sugerir que a amostra B650 é mais favorável a adsorção, mesmo quando comparada a amostra de carvão ativado comercial.

Embora o modelo de Langmuir não ter tido o melhor ajuste, ele fornece informações importantes sobre a capacidade máxima de adsorção (Q_m). As capacidades máximas de adsorção teóricas foram 44,654, 45,537 e 132,455 para as amostras B455, B550 e B650, respectivamente, revelando que a amostra obtida a temperatura final de pirólise a 650 °C, possui

maior capacidade de adsorção frente as outras amostras, esses dados corroboram com as informações já discutidas sobre a superfície desse biocarvão, evidenciando a influência da temperatura final de pirólise nas características do biocarvão.

Figura 31: Isotermas de adsorção empregando o corante azul de metileno em biocarvões obtidos em diferentes temperaturas finais de pirólise e carvão ativo comercial.



Fonte: Autoria própria (2021)

O modelo de Temkin, apresentou coeficientes de correlação linear (R^2) entre 0,7950 e 0,9235, demonstrou menor capacidade de adsorção e valores K_t negativo. Estudos preliminares envolvendo a isoterma de Temkin relatados na literatura demonstram que essa isoterma apresentou baixos coeficientes de correlação e resultados mais distantes dos experimentais, explicando os poucos estudos envolvendo essa isoterma (BORGES, 2011)

Tabela 8: Valores dos parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do corante catiônico azul de metileno. Condições: Temperatura 30 ± 3 °C, pH = 10, tempo de contato 120 min, agitação de 126 rpm, massa de adsorvente 0,1 g.

Amostra	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	qm (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _f (mg g ⁻¹)	1/n	R ²	K _t (L mg ⁻¹)	β	R ²
B450	44,654 ±5,84	0,0031±7,9x10 ⁻⁴	0,9835	0,6044±0,08	0,6162±0,06	0,99583	6,31391±0,966	-15,3758±4,31	0,89295
B550	45,537±12,99	0,00236±0,001	0,94655	0,48675±0,15	0,6334±0,14	0,97969	5,45418±1,071	-12,9352±4,78	0,83296
B650	132,455±45,25	0,0008±0,00036	0,98969	0,2554±0,04	0,8051±0,05	0,99662	8,56235±1,896	-22,87974±8,47	0,79501
CACOM	71,336±2,86	0,0031±0,0002	0,99853	0,85636±0,30	0,6338±0,15	0,97888	10,89844±1,390	-28,41203±6,21	0,92359

Fonte: Elaboração própria (2021)

6 CONCLUSÕES

A partir do estudo dos produtos de pirólise dos REM pode-se determinar na sua composição química substâncias como siringol, catecol, guaiacol que podem ser utilizadas de forma promissora na indústria química, alimentícia e farmacêutica. Desta forma agregando valor econômico a um resíduo que é descartado como lixo. Para chegar a essa conclusão utilizou-se da análise térmica que permitiu verificar a presença dos componentes principais presentes na biomassa dos resíduos de erva-mate (lignina, celulose e hemicelulose). As curvas de TG e DTG forneceram informações sobre o perfil térmico e determinou uma faixa de temperatura recomendável para o processo de pirólise.

A pirólise realizada à temperatura final de 650 °C gerou um maior rendimento de produtos líquidos [58,88 % (m/m)], contudo foi na condição de 450 °C que verificou-se um maior rendimento da fração aquosa (77,25 % em relação a todo o produto líquido obtido), tendo os fenóis como a classe química predominante (58,07 %)

Dentre os compostos majoritários na fração aquosa estão o siringol, 3-metoxicatecol, catecol e a hidroquinona, o que torna promissora a aplicação do bio-óleo obtido dos resíduos de erva-mate, como aditivos em alimentos, combustíveis e precursores de produtos químicos para vários setores industriais.

A classe química predominante na fração orgânica também foram os fenóis, seguidos pelos hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos saturados, sendo que o teor destas duas últimas classes torna favorável a aplicação do bio-óleo como biocombustível.

A análise multivariada foi útil para discriminar as amostras frente a quantidade elevada de variáveis, fornecendo informações relevantes sobre a composição química do bio-óleo e a condição de pirólise na qual ele foi obtido. Pode-se observar que mesmo tendo quantidades próximas de fase aquosa e orgânica as suas composições químicas diferem-se, evidenciando a influência da temperatura final da pirólise na composição química do bio-óleo.

Com relação ao biocarvão, as análises das curvas TG/DTG indicam que o incremento na temperatura de pirólise favoreceu produtos com alto teor de carbono fixo (82,84%), resultado muito próximo ao obtido pela análise de EDX, que apresentou valor de 89,90%. A razão atômica O/C para o biocarvão obtido a temperatura de 650 °C foi de 0,05, indicando a presença de estruturas aromáticas estáveis e que sugerem a aplicação desse biocarvão na agricultura.

As micrografias MEV das amostras indicaram a presença de uma superfície porosa, sendo um material adequado à adsorção de gases ou moléculas orgânicas dissolvidas em meio aquoso. Isotermas de adsorção utilizando o corante azul de metileno foram ajustadas aos

modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Temkin, sendo que o modelo de Freundlich foi o que mais se ajustou aos biocarvões produzidos, sugerindo a adsorção em multicamadas. A capacidade máxima de adsorção ($38,551 \text{ mg g}^{-1}$) foi observada para o biocarvão produzido a temperatura de 650°C .

Conclui-se que a proposta de utilizar os resíduos da erva-mate na produção de produtos com valor agregado através do processo de conversão térmica é viável, contribuindo para a diminuição desses resíduos no meio ambiente.

7 REFERÊNCIAS

AMINI, E.; SAFDARI, M. S.; WEISE, D. R.; FLETCHER, T. H.; Pyrolysis kinetics of live and dead wildland vegetation from the Southern United States. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, V.142, p.1-14, 2019.

ANDRADE, M. A. M. A., Avaliação do potencial de aplicação de biochar para remoção de metais e bisfenol-A em sistemas aquosos. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba, 2018.

ARAUJO, L. F; GUIOTOKU, M. Produção e carvão a partir de resíduos de erva-mate. **IX Evinci**, 2010.

BORGES, A. J. S. Adsorção de Zinco e Cobalto em um latossolo dos tabuleiros costeiros do recôncavo baiano. **Tese de Doutorado** (Mestrado em Geologia). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, V. 38, p. 68–94, 2012.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Philadelphia, v. 91, n. 2/3, p.87-102, 2003.

CHAN, Y. H.; LOH, S. K.; CHIN, B. L. F.; YIIN, C. L.; HOW, B. S.; CHEAH, K. W.; WONG, M. K.; LOY, A. C. M.; GWEE, Y. L.; LO, S. L. Y.; YUSUP, S.; LAM, S. S; Fraction and extraction of bio-oil for production of greener fuel and value-added chemicals: Recent advances and future prospects. **Chemical Engineering Journal**, 397, p. 1-30, 2020.

CHANG, S, H. Bio-oil derived from palm empty fruit bunches: Fast pyrolysis, liquefaction and future prospects, **Biomass Bioenergy**, 119, p. 263-276, 2018.

CHEN, D. et al., Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. **Fuel**, London, v. 148, p. 79-86, May 2015.

CHEN, D.; ZHENG, Z.; FU, K.; ZENG, Z.; WANG, J.; LU, M. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. **Fuel**, V.159, p.27-32, 2015.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M.C.; Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v.30, n.2, p.481-487, 2007.

COUTO G. M. Utilização da serragem de *Eucalyptus sp.* na preparação de carvões ativados. Lavras – MG, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira - UFLA, **Dissertação de Mestrado**, 89 p. 2009.

DANIEL, O. Erva-mate, Sistema de produção e processamento industrial. **Editora UFGD**, Dourados, MS, 2009.

DEMIRBAS, A. Biomass resources facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy conversion & Management**, V. 42, p.1357-1378, 2001.

DUCAT, G & QUINÁIA, S. P. Avaliação do teor de minerais da *Ilex paraguariensis* da região Centro-Oeste do Estado do Paraná. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, Vol. 6, N.1, p. 31-42, 2004.

ELNOUR, A.Y.; ALGHYAMAH, A. A.; SHAIKH, H. M.; POULOSE, A.M.; AL-ZAHRANI, S. M.; ANIS, A.; AL-WABEL, M.I.; Effect of Pyrolysis Temperature on Biochar Microstructural Evolution, Physicochemical Characteristics, and Its Influence on Biochar/Polypropylene Composites. **Applied Sciencis**, 9, 1149, 2019.

FERNANDES, E. R. K.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**. V. 75, p. 603-608, 2013.

FIELD, J. L.; KESKE, C. M. H.; BIRCH, G. L.; DEFOORT, M. W.; COTRUFO, M. F. Distributed biochar and bioenergy coproduction: a regionally specific case study of environmental benefits and economic impacts. **GCB- Bioenergy**. 5 (2), p.177- 191, 2013.

FUNDAÇÃO DE CULTURA DE MATO GROSSO DO SUL (FCMS), Tereré é eleito Patrimônio Imaterial da Humanidade pela Unesco. Disponível em: <https://www.fundacaodecultura.ms.gov.br/tererere-e-eleito-patrimonio-imaterial-da-humanidade-pela-unesco/>. Acessado em: 12 de março de 2020, 15:35 h.

GONÇALVES, M., GUERREIRO, M. C., BIANCHI, M. L., OLIVEIRA, L. C. A., PEREIRA, E. L., DALLAGO, R. M., Produção de carvão a partir de resíduos de erva-mate para remoção de contaminantes orgânicos de meio-aquoso. **Ciência e agrotecnologia**. Lavras, v.31, n.5, p. 1386-1391, set/out, 2007.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, V. 129, p.134-149, 2018.

GUILHEN, S. N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosa. **Tese de Doutorado** (Doutorado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

GULLÓN, B.; EIBES, G.; MOREIRA, M. T.; HERRERA, R.; LABIDI, J.; GULLÓN, P. Yerba mate waste: A sustainable resource of antioxidant compounds. **Industrial Crops & Products**. V.113, p.398-405, 2018.

HANSEN, B; BORSOI, C; DAHLEM JÚNIOR, M. A.; CATTO, A. L. Thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene composites using yerba mate residues as reinforcing filler. **Industrial Crops & Products**, V.140, p.1-9, 2019.

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.). **Ciência Rural**, Santa Maria, V. 31, n. 5, p. 781-785, 2001.

HUANG, Y., MA, E., ZHAO, G. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 447-455, 2015.

IBGE- SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA- SIDRA, Produção da extração vegetal e da silvicultura. Disponível em: < <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/289>>. Acesso em: 05 dez. 2020.

IBI, Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. International Biochar Initiative (IBI) biochar standards, 2012.

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: **Giz Editorial**, p.84, 2004.

JAHIRUL, M.I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels production through biomass pyrolysis – a technological review. **Energies**, v.5. p. 4952-3390, 2012.

KAAP JUNIOR, C.; ZARPELLON, F. R.; DALAZEN, L. L.; SOUZA, A. Acultura da Erva-mate (*Ilex paraguariensis*) em sistema de cultivo convencional e orgânico como alternativa de

renda ao pequeno proprietário rural. **XXIV congresso Brasileiro de Custos**- Florianópolis, 2017.

KUMAR, R.; STREZOV, V. Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 135, 2021.

KUNDU, S., GUPTA, A.K., Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, 122, 93-106, 2006.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**. v. 11, p. 102–113, 1978.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, 40(9), 1361-1403, 1918.

LAZZARI, E. Emprego da cromatografia bidimensional e análise multivariada no desenvolvimento de metodologias analíticas aplicáveis a caracterização completa de bio óleos. **Tese de doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

LEE, J.; SARMAH, A. K.; KWON, E. E.; Production and Formation of Biochar, **Biochar from Biomass Waste**, Cap. 3, p. 91-111, Elsevier, 2019.

LIMA, L. M. R.; DE SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O.; DA SILVA, J. C. A. Influência da atmosfera na degradação térmica de graxas lubrificantes à base de cálcio. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 1-8, 2014.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

MA, X.; ZHOU, B.; BUDAI, A.; JENG, A.; HAO, X.; WEI, D.; ZHANG, Y.; RASSE, D. Study of Biochar properties by Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX). **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, 47(5), p. 593-601, 2016.

MACCARI JUNIOR, A. Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão; **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

MACIEL, G. P. S. Estudo da fração aquosa proveniente da pirólise de palha de cana-de-açúcar. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

MANARA, P.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; VANDERGHEM, C.; RICHEL, A.; ZABANIOTOU, A. Mediterranean agri-food processing wastes pyrolysis after pre-treatment and recovery of precursor materials: a TGA-based kinetic modelin study. **Food Research International**, V.73, p.44-51, 2014.

MATHEW, S.; ZAKARIA, Z. A.; MUSA, N. F. Antioxidant property and chemical profile of pyrolygneous acid from pineapple plant waste biomass. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 11, p. 1985–1992, 2015.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E. BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L, E; BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, V. 4. p.32-36. 2003.

MATO GROSSO DO SUL, Diário oficial do Estado de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 4 de agosto de 2010. N. 7.761. p. 32.

MESQUITA, P. R. R. Metabolômica aplicada à identificação de biomarcadores nas espécies frutíferas *Eugenia uniflora* L. e *Passiflora spp*. **Tese de doutorado** (doutorado em química) – Universidade Federal da Bahia, 2016.

MÜHLEN, C. V. Índices de retenção em cromatografia gasosa bidimensional abrangente. **Scientia Chromatographica**, V.1. p.21-29. 2009.

NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL- ONU BR. A Agenda 2030. Disponível em :< <https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/> >. Acesso em: 12 de mar. de 2021.

NAVAJAS, PAU: Caá Porã. El Espíritu de la Yerba Mate, Gobernador Virasoro, Establecimiento **Las Marías**, 2013.

OCAMPOS, A. L. G. Análise do perfil cromatográfico do extrato pirolenhoso de casca de mandioca (*manihot esculenta*) obtido por técnicas de pirólise utilizando forno mufla. **Dissertação de mestrado** (mestrado em química) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2018.

OGATA, B. H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinárias. **Dissertação de mestrado**. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2013.

OLIVEIRA, G. F. Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Grande Dourados, 2016.

PALMA, L M.; ALMEIDA, T. S; ANDRADE, A. R. Development of plurimetallix electrocatalysts prepared by decomposition of polymeric precursors for EtOH/O₂ fuel celll. **Journal Brazil. Chemical. Society**, v. 23, n. 3, 2012.

POLIDORO, A. dos S.; SCAPIN, E.; LAZZARI, E.; SILVA, A. N.; SANTOS, A. L. dos S.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A. Valorization of coffe silverskin industrial waste by pyrolysis: From optimization of bio-oil production to chemical characterization by GC X GC/ qMS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, V. 129, p.43-52, 2018.

PRIMAZ, C.T.; SCHENA, T.; LAZZARI, E.; CARAMÃO, E. B. Influence of the temperature in the yield and composition of the bio-oil from the pyrolysis of spent coffee grounds: Characterization by comprehensive two dimensional gas chromatography. **Fuels**, v.232. p.572-580. 2018.

RONSSSE, F.; SCHUBLER, H.; GEBART, R.; Forest Bioenergy for Europe. What Science. Can Tell. **European Forest Institute**, Joensuu, Finland, p. 52-58, 2014.

SAINT-HILAIRE, Auguste de. Viagem ao Rio Grande do Sul (1820-1821). 2ª São Paulo: Companhia **Editora Nacional**, 1939. 167 v. (Biblioteca Pedagógica Brasileira. Sér. 5.a: Brasileira). Tradução de Leonam de Azeredo Pena.

SAPELINI, C. Avaliação da potencialidade energética e da obtenção de briquetes dos resíduos da madeira de carvalho e erva-mate de uma indústria de extratos e aromas. **Dissertação de Mestrado**. Universidade da Região de Joinville, 2017.

SHARAF, M.A.; ILLMAN, D.L.; KOWALSKI, B.R.; Chemical Analysis, Chemometrics, v.82. New York: **John Wiley & Sons**, 1986.

SHEIKHHOSSEINI, A., SHIRVANI, M., SHARIATMANDARI, H., Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. **Geoderma**, 192, 249-253, 2013.

SHEN, C., WU, L., CHEN, Y., LI, S., RASHID, S., GAO, Y., LIU, J. Efficient removal of fluoride from drinking water using well-dispersed monetite bundles inlaid in chitosan beads. **Chemical Engineering Journal**, 303, 391-400, 2016.

SHRIVASTAVA, A., Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chronicles Young Scientists**, 2, 21-25, 2015.

SILVA, N. L. C. Produção de bioetanol da segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose. 2010. 109 p. **Dissertação de mestrado** (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal de Janeiro, 2010.

SCIPIONI, G. P.; FERREYRA, D. J.; ACUNÃ, M. G.; SCHMALKO, M. E. Rebaudioside A release from matrices used in a yerba maté infusion. **Journal of Food Engineering**, v.100, p.627-633, 2010.

SOARES, J. R. Estudo de solos antropogênicos da Amazônia utilizando a espectroscopia Raman. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Física). Universidade Federal de Minas Gerais. 2011.

SOUZA, J.B.G.; Caracterização dos líquidos de pirólise de madeira na produção de carvão. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2005.

SPARKS, D. L. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, New York, 2002.

STEINER, C.; BAYODE, A. O.; RALEBITSO-SENIOR, T. K. Feedstock and Production Parameters: Effect on Biochar Properties and Microbial Communities. Biochar Application: Essential soil microbial ecology. Cap. 2, p.41-51. Elsevier, 2016.

TACK, F. M. G. & EGENE, C. E. Potential of Biochar for Managing Metal Contaminated Areas, in Synergy With Phytomanagement or Other Management Options. Biochar from Biomass Waste, Cap. 6, p. 91-111, Elsevier, 2019.

TAREQ, R.; AKTER, N.; AZAM, M.S. Biochars and Biochar Composites: Low-Coast Adsorbents for Environmental remediation. **Biochar from Biomass Waste**. Cap. 10. Elsevier, 2019.

THEA, A. E.; FERREIRA, D.; BRUMOVSKY, L. A.; SCHMALKO, M. E. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) traditional infusions (*mate* and *tererê*). **Food Control**, v.60, p.215-220, 2016.

TRAZZI, P. A.; HIGA, A. R.; DIECKOW, J.; MANGRICH, A. S.; HIGA, R. C. V. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal, **Ciência Florestal**, V. 28. N. 2, 2018.

VAN DE VELDEN, M; BAEYENS, J; BREMS, A; JANSSENS, B; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, V. 35, p. 232-242, 2010.

VEIGA, T. R. L. A. Síntese e caracterização de biocarvões e de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto. **Dissertação de Mestrado**, (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

VERONEZE, S. Eco da Tradição, 2018. Disponível em: <http://www.ecodatracao.com.br/erva-mate-movimenta-r-12-bilhao-anualmente/>. Acesso em: 04 dez. 2020.

VIJAYARAGHAVAN, K., PADMESH, T.V.N., PALANIVELU, K., VELAN, M. B. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three parameter isotherm models. **Journal Harzard Materials**. v. 133, 304-308, 2006.

WARREN, B. E. X-Ray Diffraction. Dover Publications, Massachusetts, 1990.

YAASHIKAA, P. R., KUMAR, P. S., VIARJAN, S., SARAVANAN, A. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. **Biotechnology Reports**, 28, e00570, p. 1-15, 2020.

YANG, L. NAZARI, Z. YUAN, K. CORSCADDEN, C. XU, Q. S. HE. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. **Biomass and Bioenergy**, 86, 191-198, 2016

YOU, S. & WANG, X. On the Carbon Abatement Potential and Economic Viability of Biochar Production Systems: Cost-Benefit and Life Cycle Assessment. *Biomass Waste, Cap.* 20, p. 385-408, Elsevier, 2019.

ZANIN, V.; MEYER, L.G. Evolução da margem de comercialização da erva mate no Rio Grande do Sul. **iPecege**, V.4, p.7-18, 2018.

8 ANEXOS

Anexo 1: Cromatograma de íon total (CG-EM-SCAN) correspondente ao branco do solvente diclorometano.

